

Beugung niederenergetischer Elektronen an fehlgeordneten Adsorptionsschichten und an Ag (100) und (110) Oberflächen

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs für Geowissenschaften
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von
Wolfgang Moritz
aus Berlin

München 1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Beugung niederenergetischer Elektronen an fehlgeordneten Adsorptionsschichten und an Ag (100) und (110) Oberflächen

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs für Geowissenschaften
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München



vorgelegt von
Wolfgang Moritz
aus Berlin

München 1976



1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Jagodzinski
2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündl. Prüfung: 26. Juli 1976

INHALTSVERZEICHNIS

I.	Einleitung	1
II.	Berechnung der Streuphasen	
1.	Berechnung des Kristallpotentials	5
2.	Streuquerschnitte für Silber	11
III.	Berechnung der LEED-Intensitäten für geordnete Oberflächen	
1.	Verfahren zur Berechnung der Vielfachstreuung	15
2.	Ergebnisse für die Ag(100) und (110) Flächen	27
IV.	Theorie der Vielfachstreuung an fehlgeordneten Oberflächen	
1.	Einführung	40
2.	Modell der fehlgeordneten Oberfläche	44
3.	Berechnung der Streuamplituden	49
4.	Lösungsverfahren für eindimensional fehlgeordnete Oberflächen	54
5.	Berechnung der Reflexprofile	58
6.	Diskussion der Berechnungsmethode	60
V.	Modellrechnungen für eindimensional fehlgeordnete Oberflächen	
1.	Modell der Oberfläche	63
2.	Einfluß der statistischen Parameter auf das Beugungsbild	68
3.	Einfluß der Vielfachstreuung auf die Reflexprofile	73
4.	Konvergenz des Rechenverfahrens	78
5.	Diskussion der Ergebnisse	79
VI.	Zusammenfassung	83
VII.	Anhang	
A.	Beschreibung des Streuphasenprogramms	86
B.	Beschreibung des LEED-Programms	89
C.	Beschreibung des Fehlordnungsprogramms	93
D.	Literaturverzeichnis	96

Häufig verwendete Symbole

$\underline{a}, \underline{b}$	Vektoren der ebenen Einheitszelle
$\underline{P}$	Gittervektor im ebenen Gitter
$\underline{d}_v$	Schichtabstandsvektoren
$\underline{d}_{v\parallel}, \underline{d}_{v\perp}$	Komponenten der Vektoren $\underline{d}_v$ parallel bzw. senkrecht zur Oberfläche
$\underline{k}, \underline{k}'$	Wellenvektoren der einfallenden bzw. ausfallenden Welle
$\underline{k}_{\parallel}, \underline{k}_{\perp}$	Komponenten der Vektoren $\underline{k}$ parallel bzw. senkrecht zur Oberfläche
$e_m(P)$	Besetzungsoperator, der den Ort P mit dem Zentralatom der Konfiguration m besetzt
$p_m(j_1, j_2)$ oder $p_{mn}(j)$	Nachfolgewahrscheinlichkeit oder Korrelationsfunktion, das ist die Wahrscheinlichkeit eine Konfiguration n im Abstand $j_1 \underline{a} + j_2 \underline{b}$ von der Konfiguration m zu finden bzw. bei eindimensionaler Fehlordnung im Abstand j $\underline{a}$, $p_{AB}(j)$ bezieht sich entsprechend auf die Atome A und B
$P(1)$	aus den Elementen $p_{mn}(1)$ gebildete Matrix der Nachfolgewahrscheinlichkeiten
λ_r	Eigenwerte der Matrix P(1)
δ_l	Streuphasen
$Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) \cong Y_L(\Omega)$	Kugelflächenfunktionen
$\delta(x)$	δ - Funktion
$\delta_{l,l'}$	Kronecker-Symbol
$F(\underline{k}, \underline{k}')$	generalisierte Strukturamplitude
$f(\vartheta, E)$	Atomformfaktor

I. Einleitung

Die Beugung langsamer Elektronen an Kristalloberflächen hat sich in den letzten Jahren zu einer aussichtsreichen Methode der Strukturbestimmung entwickelt. Der entscheidende Fortschritt lag dabei in der Entwicklung eines brauchbaren Rechenverfahrens, mit dem die Reflexintensitäten berechnet werden können. [1,2]. Schon aus den ersten LEED-Experimenten war klar geworden, daß sich in vielen Fällen reine Kristalloberflächen rekonstruieren, also eine vom Grundgitter abweichende Struktur zeigen, und auch daß Adsorptionsschichten zum Teil sehr komplizierte Überstrukturen bilden. Die direkte Auswertung der gemessenen Reflexintensitäten ist wegen der starken Vielfachstreuung bisher noch nicht möglich, mit einer Ausnahme, bei der gemittelte Intensitäten verwendet werden, um eine kinematische Analyse zu ermöglichen [3]. Die Strukturbestimmung erfolgt daher durch Vergleich mit Modellrechnungen. Bisher ist es für einige einfache Adsorptionsschichten gelungen, die Adsorptionslagen und Bindungsabstände zu bestimmen.

Im Vergleich mit der Röntgenstrukturbestimmung ist die Auflösung bisher noch sehr gering. Auf Grund des erheblichen Rechenaufwandes, der zur Berechnung der Vielfachstreuung nötig ist, können auch kompliziertere Strukturen noch nicht berechnet werden. Der Rechenaufwand wächst rapide mit der Zahl der zu verwendenden Streuphasen, der auftretenden Strahlen und der Zahl der Atome in der ebenen Einheitszelle. Das bedingt, daß nur ein vereinfachtes Modell für das Kristallpotential verwendet werden kann und die inelastischen Prozesse nur pauschal berücksichtigt werden können. Die Auflösung der Strukturbestimmung, d.h. die Übereinstimmung zwischen theoretisch berechneten und gemessenen Intensitätskurven, ist aus allen diesen Gründen begrenzt. Mit der Entwicklung schnellerer Rechenverfahren und auch wenn genauere und umfangreichere Meßdaten vorliegen, kann sicherlich eine bessere Übereinstimmung erreicht werden.

Während also für geordnete Strukturen schon quantitative Aussagen gemacht werden, ist bis jetzt nur eine qualitative Deutung der Beugungsbilder von fehlgeordneten Oberflächen möglich. Die Fehlordnung verursacht im Beugungsbild diffuse Reflexe, oft auch diffuse Linien zwischen den Reflexen. Fehlordnung tritt eigentlich bei fast allen Adsorptionsschichten auf und häufig ist nur mit erheblichem experimentellem Aufwand eine geordnete Adsorptionsschicht zu erhalten. Das experimentelle Ziel in den meisten LEED-Untersuchungen ist es, die Intensitäten von scharfen Reflexen zu messen, denn nur bei einer geordneten Struktur ist die Bestimmung der Adsorptionslagen und der Bindungsabstände möglich.

Aus der Analyse diffuser Beugungsbilder dagegen lassen sich Aussagen über die Parameter machen, die den Ordnungszustand an der Oberfläche beeinflussen. Das sind in erster Linie die Wechselwirkungsenergien und die Reichweite der Bindungskräfte zwischen den an der Oberfläche adsorbierten Atomen und den Atomen des Wirtsgitters. Die Meßgröße, die durch den Ordnungszustand bestimmt ist, ist das Reflexprofil, weniger die Intensität der Reflexe.

In der kinematischen Theorie ist das Reflexprofil hauptsächlich durch die Fourier-Transformierte der gemittelten Korrelationsfunktionen gegeben, dieser Kurve überlagert sich die Winkelabhängigkeit des Formfaktors. Für den betrachteten Winkelbereich wird der Formfaktor in erster Näherung als konstant angesehen. Auf dieser Grundlage sind verschiedentlich Ansätze gemacht worden, um das Reflexprofil qualitativ zu deuten [4-13]. Der Einfluß der Vielfachstreuung wird dabei vernachlässigt, eine Annahme die durch das Experiment gerechtfertigt erscheint. Auch eine quasikinematische Analyse der fehlgeordneten Au(110)-Fläche läßt erwarten, daß das Reflexprofil durch die Vielfachstreuung nicht wesentlich verändert wird[46]. Auf der anderen Seite aber sind solche Untersuchungen immer mit einer Unsicher-

heit behaftet, solange keine quantitative dynamische Berechnung möglich ist.

Diffuse Reflexe im Beugungsbild können durch verschiedene Arten von Fehlordnung verursacht werden. In einer nicht voll besetzten Adsorptionsschicht können die Leerstellen statistisch verteilt sein, mehrere mögliche Adsorptionslagen innerhalb der Einheitszelle können statistisch besetzt sein, es können sich Domänen mit Phasengrenzen oder auch Stufen an der Oberfläche bilden.

Alle diese verschiedenen Modelle lassen sich im Beugungsbild nicht immer klar unterscheiden. In diesen Fällen wird sich durch Vergleich mit dynamischen Rechnungen das richtige Modell finden lassen.

Bisher ist eine dynamische Theorie für fehlgeordnete Adsorptionsschichten erschienen, in der die Vielfachstreuung aufgeteilt wird in einen Teil, der nur Streuprozesse innerhalb der geordneten Unterlage enthält, dieser Teil wird exakt behandelt, und alle übrigen Streuprozesse werden in eine Störungsreihe entwickelt [14].

In dieser Arbeit wird ein anderer Ansatz vorgestellt, der davon ausgeht, daß die Vielfachstreuung innerhalb eines Nahbereichs von nächsten oder übernächsten Nachbarn den wesentlichen Beitrag zur Streuamplitude ausmacht. Dieser Teil und die Streuung innerhalb der Unterlage wird selbstkonsistent gelöst, die übrigen Streuprozesse werden gemittelt. Modellrechnungen für eine fehlgeordnete (110)-Fläche werden den kinematisch berechneten Reflexprofilen gegenübergestellt und zeigen den Einfluß der Vielfachstreuung.

Die Arbeit gliedert sich in drei Teile. Im ersten Teil ist die Berechnung des Kristallpotentials und der Streuphasen für Ag dargestellt, im zweiten Teil wird eine kurze Darstellung des

Vielfachstreuproblems und des hier verwandten Rechenverfahrens für geordnete Strukturen gegeben mit Ergebnissen für die Ag(110) und (100)-Flächen.

Der dritte Teil enthält die Theorie der Vielfachstreuung an fehlgeordneten Adsorptionsschichten, Berechnungen von Reflexprofilen für ein einfaches Modell und die Diskussion der Ergebnisse.

II. Berechnung der Streuphasen

1. Berechnung des Kristallpotentials

Der wichtigste Parameter für die Vielfachstreurechnung ist, neben der Struktur, der differentielle Wirkungsquerschnitt oder der Atomformfaktor für den einzelnen Streuprozess. Die Berechnung des Formfaktors ist gleichbedeutend mit der Berechnung eines geeigneten Kristallpotentials. Die Methode, mit der das Kristallpotential konstruiert wird, ist im wesentlichen die gleiche, die in üblichen Bandstrukturechnungen verwandt wird. Ein Unterschied ergibt sich dadurch, daß die bei LEED verwendeten Energien des Primärstrahls wesentlich weiter von der Fermi-Kante entfernt sind, als die der Bandelektronen. Dadurch wird eine andere Behandlung des Austauschpotentials notwendig.

Das Austauschpotential ist eine Folge des Dirac'schen Ausschließungsprinzips und stellt nicht im eigentlichen Sinne ein Potential dar, sondern einen nicht lokalen Term in den Hartree-Fock Gleichungen, in denen die Bewegung der Elektronen des Atoms plus dem einfallenden Elektron im Kernpotential beschrieben wird. In erster Näherung sollte man daher eine Verkleinerung des Austauschpotentials mit wachsender Energie des einfallenden Elektrons erwarten. Das Austauschpotential kann nur näherungsweise berechnet werden und man hat daher eine gewisse Freiheit in der Wahl der Näherung. Wie Pendry [17] zeigte, reagieren der Formfaktor und damit auch die LEED-Intensitäten sehr empfindlich auf Unterschiede in der Berechnung des Austauschterms.

Die hier verwendete Methode der Potentialberechnung ist in den Arbeiten von Capart [16] und Pendry [15] ausführlich dargestellt und soll nur kurz skizziert werden.

Es wird ein 'Muffin Tin' Potential konstruiert, d.h. um jeden Atomkern ein kugelsymmetrisches Potential, wobei sich die ein-

zernen Kugeln nicht überlappen und mit einem konstanten Wert zwischen den Kugeln. Dieser Wert wird im folgenden als das innere Potential bezüglich des Nullpunktes außerhalb des Kristalls bezeichnet.

Es wird angenommen, daß sich die Ladungsverteilung nicht durch das einfallende Elektron ändert. Zunächst einmal wird das Hartree-Potential des freien Atoms berechnet, das aus der Kernladung und der Ladungsverteilung der Elektronenhülle resultiert:

$$V_H(\underline{r}) = \frac{-Z}{r} + \sum_i \int \frac{\psi_i(\underline{r}')^2 \psi_i(\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'|} d\underline{r}'$$

Z ist die Kernladungszahl, $\psi_i(\underline{r})$ sind die Wellenfunktionen der Elektronen aus den inneren Schalen des Atoms. Die Wellenfunktionen werden den Tabellen von Herman und Skillman [18] entnommen. Dabei wird vorausgesetzt, daß sich die Zustandsfunktionen der inneren Elektronen nicht durch die übrigen Atome im Kristall ändern.

Das Hartree-Potential muß noch auf die Muffin-Tin Form gebracht werden. Das geschieht dadurch, daß von der Überlappung der Ladungsverteilung der benachbarten Atome nur der kugelsymmetrische Anteil berücksichtigt wird. Diese Methode ist als Löwdin's α -Entwicklung detailliert bei Loucks [19] beschrieben.

Die Bandlelektronen werden als gleichförmig über die Wigner-Seitz Zelle verteilt angesehen. Das Hartree-Potential erhält man aus der Integration der Poisson-Gleichung mit der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung innerhalb der Muffin-Tin Kugel.

Das Austauschpotential wird in Bandstrukturechnungen häufig in der Slater'schen Näherung berechnet:

$$V_{XS}(r) = -6 \left(\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}}$$

In dieser Form ist es unabhängig von der Energie des einfallenden Elektrons und bei höheren Energien wird der Wert zu hoch angesetzt. Diese Schwierigkeit kann behoben werden, indem man einen konstanten oder mit der Energie variablen Faktor α einführt.

$$V_{XS}(r) = -6\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \rho(r)\right)^{\frac{1}{3}}$$

Mit $\frac{2}{3} < \alpha < \frac{5}{6}$

Diese Form des Austauschpotentials ist z.B. mit Erfolg von Marcus und Jepsen [20] für Silber verwandt worden.

In dieser Arbeit werden zwei etwas weniger weitgehende Näherungen benutzt. Die erste ist die für ein freies Elektronengas nach Liberman [21] mit einer Modifikation von Slater, Wilson und Wood [22].

$$V_{XL}(r) = -8F(\eta) \left(\frac{3}{8\pi} \rho(r)\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$F(\eta) = \frac{1}{2} + \frac{1-\eta^2}{4\eta} \ln \left(\left| \frac{1+\eta}{1-\eta} \right| \right) \quad (1)$$

$$\eta = (E - V_H(r) - V_{XL}(r))^{\frac{1}{2}} \{ E_F - V_H(r) + 4 \left[\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right]^{\frac{1}{3}} \}^{\frac{1}{2}}$$

E ist die Energie des Elektrons, E_F die Fermi-Energie und $\rho(r)$ die Ladungsverteilung der Elektronen innerhalb der Muffin-Tin Kugel. Gleichung (1) wird iterativ gelöst.

Diese Form stellt ebenfalls eine lokale Näherung für das Austauschpotential dar und die Energieabhängigkeit wird in der gewünschten Weise hergestellt. Mit sehr gutem Ergebnis hat Forstmann [23] ein solches Potential für die Berechnung der LEED-Intensitäten von Ag (111) eingesetzt.

Die zweite hier verwendete Methode ist von Pendry vorgeschlagen worden mit ebenfalls sehr gutem Ergebnis für Cu.[17]

Es werden die Hartree-Fock Gleichungen näherungsweise gelöst. Das ist im Falle vollbesetzter Schalen möglich mit einer Formel, die von Slater [24] angegeben wird:

$$V_{\text{XHF}, l_i}(r) = - \sum_{n_j l_j} \left[\frac{2l_j + 1}{2l_i + 1} \right]^{\frac{1}{2}} \sum_k C_k(l_i l_j) \frac{R_{n_j l_j}(r)}{R_{n_i l_i}(r)} \frac{2}{r} Y_k(n_j l_j, n_i l_i, r)$$

$$Y_k(n_j l_j, n_i l_i, r) = \frac{1}{r^k} \int_0^r R_{n_j l_j}(r') R_{n_i l_i}(r') r'^k dr' +$$

$$+ r^{k+1} \int_r^\infty R_{n_j l_j}(r') R_{n_i l_i}(r') \frac{dr'}{r'^{k+1}} \quad (2)$$

$$C_k(l_i l_j) = \int Y_{l_i, 0}(\Omega) Y_{l_j, 0}(\Omega) Y_{k, 0}^*(\Omega) d\Omega$$

$$|l_i - l_j| \leq k \leq |l_i + l_j|$$

$R_{n_j l_j}(r)$ sind die Radialanteile der Elektronenfunktionen aus den vollbesetzten Schalen (hierfür werden wieder die Werte von Herman und Skillman hergenommen) und die Summe über $n_j l_j$ geht über alle Schalen.

$R_{n_i l_i}(r)$ sind die Radialfunktionen des einfallenden Elektrons und hängen selbstkonsistent von $V_{\text{XHF}, l_i}(r)$ ab. Das Problem wird iterativ gelöst. Als Startwerte werden die Wellenfunktionen benutzt, die sich aus der Integration der Schrödingergleichung $V_{\text{XL}}(r)$ ergeben. Für die nächsten Schritte der Iteration werden jeweils die Werte für $R_{n_i l_i}(r)$ aus der vorigen Näherung benutzt. Für die meisten

Energiewerte ergibt sich Konvergenz nach 3-4 Iterationen.

Das Austauschpotential ist in dieser Näherung nicht lokal und hängt nicht nur von der Energie sondern auch von der Quantenzahl l ab. Der Fehler, der darin liegt, daß die Radialfunktionen der Rumpfelektronen $R_{n_j l_j}(r)$ nicht selbstkonsistent von $V_{XHF, l}(r)$ berechnet werden, wird dabei vernachlässigt.

Der nächst wichtige Beitrag zum Potential kommt durch die Polarisation des Elektronengases durch das einfallende Elektron zustande. Es kann näherungsweise angenommen werden, daß dieser Beitrag Orts- und Energie-unabhängig ist und somit nur einen konstanten Beitrag zum inneren Potential liefert. Die Ortsunabhängigkeit ist sicherlich eher gerechtfertigt als die Energie-unabhängigkeit. Der Fehler kann korrigiert werden, indem man ein variables inneres Potential einführt.

Auf eine genaue Berechnung auch der übrigen Effekte, die zum inneren Potential beitragen, wird verzichtet und der geeignete Wert durch Anpassung experimentell ermittelt.

Alle inelastischen Prozesse, die die einfallende Welle dämpfen, werden pauschal durch einen imaginären Anteil im inneren Potential berücksichtigt, das sogenannte optische Potential.

Die Schrödingergleichung wird mit dem so konstruierten Muffin-Tin Potential numerisch integriert. Die Streuphasen sind dann durch die logarithmische Ableitung der Radialfunktionen am Muffin-Tin Rand gegeben [25]

$$\tan \eta_1 = \frac{j_1(k \cdot r_s) + j'_1(k \cdot r_s) \cdot R'_1/R_1(r_s)}{n_1(k \cdot r_s) + n'_1(k \cdot r_s) \cdot R'_1/R_1(r_s)} \quad (3)$$

r_s ist der Radius der Muffin-Tin Kugel, j_1 und n_1 sind die sphärischen Besselfunktionen.

Der Zusammenhang zwischen den Streuphasen und dem differentiellen Wirkungsquerschnitt ist:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\vartheta, E)|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{E}} \sum_l (2l+1) e^{i\eta_l} \sin \eta_l P_l(\cos \vartheta) \right|^2 \quad (4)$$

Da die Vielfachstreuung im Kristall in einem t-Matrix Formalismus nach einer Partialwellenentwicklung gelöst wird, gehen die Streueigenschaften der Kristallatome, also der Formfaktor, in Form von Streuphasen in die Rechnung ein.

Die Methode der Potentialberechnung enthält starke Vereinfachungen. Die Oberflächeneffekte werden vernachlässigt. Die Muffin-Tin Näherung ist sicherlich für die oberste Schicht weniger gerechtfertigt als für die darunter liegenden Schichten. Es hat sich in einigen Spezialfällen in den verschiedenen Berechnungen von LEED-Intensitäten herausgestellt, daß schon mit einem einheitlichen Potential für alle Schichten eine relativ gute Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt werden kann. Auch die übrigen Effekte wie richtungsabhängige Absorption, Abweichungen von der Kugelsymmetrie und relativistische Effekte werden als von sekundärer Bedeutung angesehen. Es wird allerdings ebenfalls deutlich, daß mit solchen Modellen die Genauigkeit der Strukturbestimmung auf ca. 0.1 Å begrenzt ist, abgesehen noch von der offensichtlichen Ungenauigkeit der Meßwerte.

Die Berechnung der richtigen Streuphasen stellt ein wesentliches Problem in den Intensitätsberechnungen dar. Wenn auch die Berechnung der Vielfachstreuung im Kristall große Anforderungen an die Rechnerkapazität stellt, so ist doch das Verfahren im Prinzip gelöst und zunehmend werden auch kompliziertere Strukturen berechnet. Für Adsorptionsschichten z.B. ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bisher bei weitem nicht so gut gelungen wie für reine Metalloberflächen. Ein entscheidenden

der Fortschritt wird sich erst erzielen lassen, wenn das Problem der Potentialberechnung befriedigend gelöst wird.

Die Beschreibung des Programms zur Streuphasenberechnung ist im Anhang A dargestellt.

2. Streuquerschnitte für Silber

In Abb. 1 sind die ersten 6 Streuphasen für Silber als Funktion der Energie aufgetragen. Beide Näherungen unterscheiden sich nur geringfügig für die niedrigeren Energien. Auch die mit beiden Sätzen von Streuphasen berechneten LEED-Intensitäten sind nahezu identisch. Bei Rechnungen für Gold zeigten sich größere Unterschiede, allerdings ergab sich weder mit dem einen noch mit dem anderen Potential eine erkennbare Übereinstimmung mit den experimentellen LEED-Intensitäten. Die Ergebnisse sind hier nicht aufgeführt.

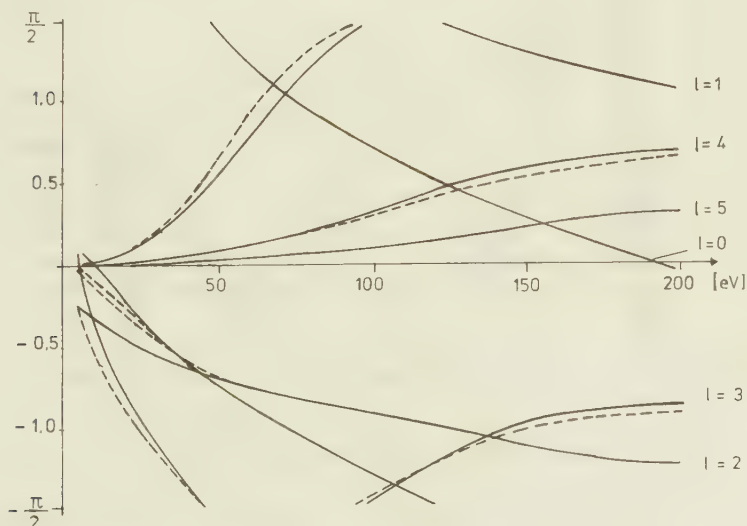


Bild 1. Streuphasen für Silber, - - - mit Austausch-Potential nach Slater, Wilson und Wood [22], — mit Austauschpotential in Hartree-Fock Näherung.

Abb. 2 zeigt den differentiellen Wirkungsquerschnitt in Abhängigkeit vom Streuwinkel für die Energien von 20-200 eV.

Mit wachsender Energie erhält der Wirkungsquerschnitt eine immer stärker werdende Winkelabhängigkeit. Das ist verursacht durch die Tatsache, daß mit wachsender Energie mehr Streuphasen auftreten und die höheren Kugelfunktionen stärker oszillieren.

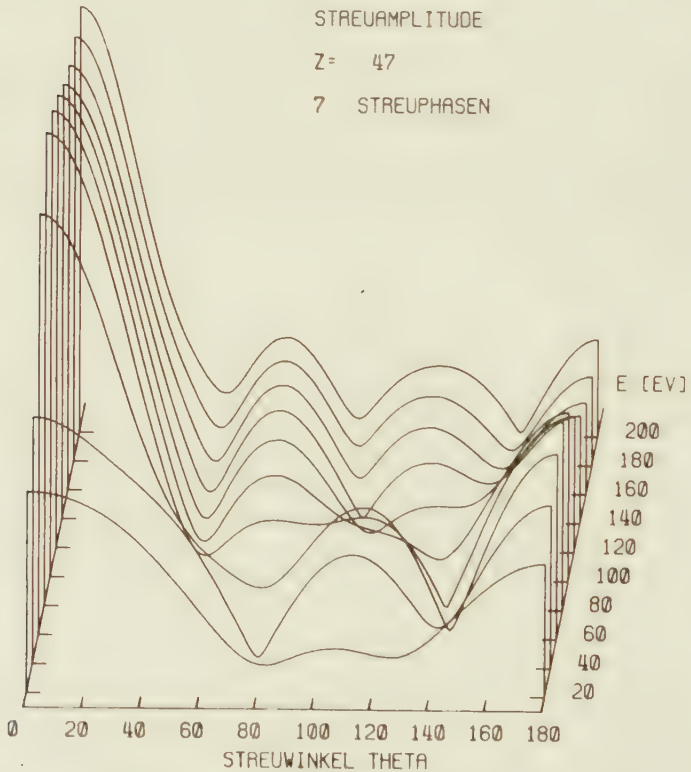


Bild 2. Streuquerschnitte für Silber. Aufgetragen ist der Betrag der Streuamplitude $|f(\vartheta, E)|$

Zur Berechnung der LEED-Intensitäten sind stets ebenso viele Streuphasen zu verwenden, wie zur Beschreibung der Streuamplitude notwendig sind. Für Silber kommt man mit vier Streuphasen bis etwa 50 eV aus, mit fünf Streuphasen bis 100 eV und mit sieben bis 150 eV.

In Abb. 3 und 4 sind die Streuquerschnitte unter Verwendung verschieden vieler Streuphasen bzw. für die beiden Näherungen des Austauschpotentials dargestellt.

Die Energieskala in den Abb. 1-4 bezieht sich auf die Muffin-Tin Null-Linie.

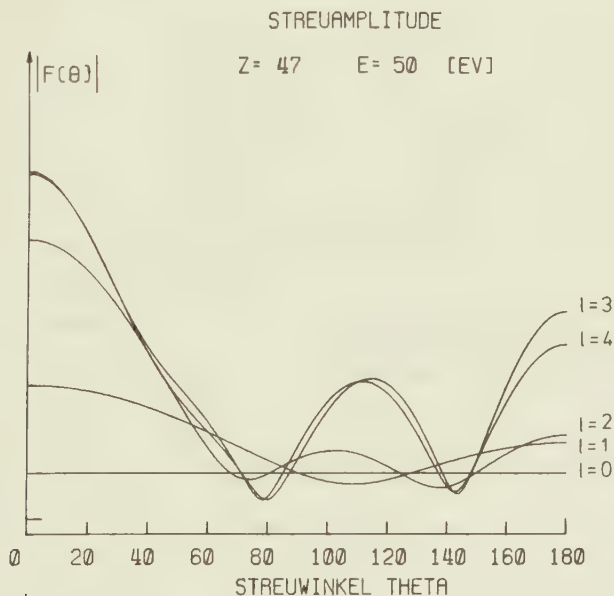


Bild 3. Streuamplitude für verschiedene Zahl der Streuphasen

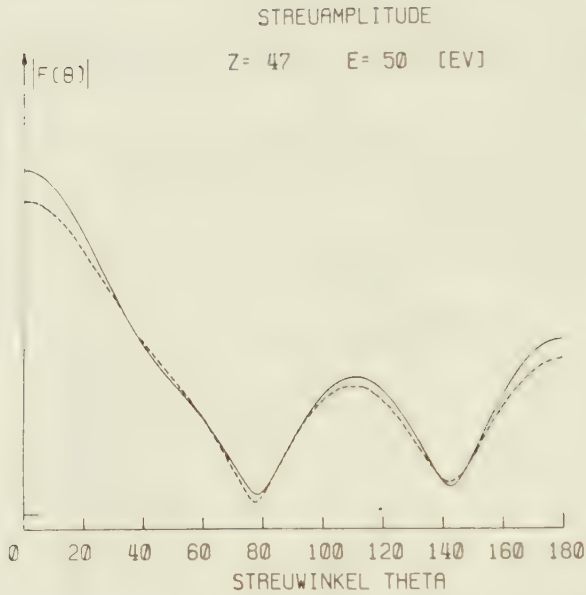


Abb. 14. - - - mit Austauschpotential nach Slater, Wilson, Wood;
— mit Hartree-Fock Näherung

III. Berechnung der LEED-Intensitäten für geordnete Oberflächen

1. Verfahren zur Berechnung der Vielfachstreuung

Auf Grund des großen Wechselwirkungsquerschnitts ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron mehrere Streuprozesse durchläuft bevor es den Kristall wieder verläßt, so groß, daß eine kinematische Berechnung der Reflexintensitäten in jedem Falle zu falschen Ergebnissen führt. Trotzdem ist es nützlich, sich zunächst einmal klar zu machen, wie die kinematisch berechnete Beugungsintensität aussieht. Bei einem primitiven Gitter ist diese gegeben durch:

$$I(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = R \cdot \sum_{\mathbf{g}} \left| \sum_{\mathbf{v}} F(\mathbf{v}_{\mathbf{g}}, E) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{d}_{\mathbf{v}}} \right|^2 \delta(\mathbf{k}_{\parallel} - \mathbf{k}'_{\parallel} - \mathbf{g}) \cdot \frac{(2\pi)^2}{A} \quad (5)$$

$\mathbf{k}$, $\mathbf{k}'$ sind die Wellenvektoren des einfallenden bzw. gebeugten Strahls; $\mathbf{k}_{\parallel}$, $\mathbf{k}'_{\parallel}$ deren Komponenten parallel zur Oberfläche, A ist die Fläche der ebenen Einheitszelle.

Der Kristall sei in Schichten unterteilt, die Ortsvektoren aller Atome sind dann ausgedrückt durch:

$$\mathbf{R} = \mathbf{P} + \mathbf{d}_{\mathbf{v}} \quad \mathbf{P} = m_1 \mathbf{a} + m_2 \mathbf{b}, \quad \mathbf{d}_{\mathbf{v}} \neq 0$$

$\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ sind die Gittervektoren der ebenen Einheitszelle, $\mathbf{d}_{\mathbf{v}}$ ist der Vektor, der zum Nullpunkt der v -ten Schicht zeigt.

Da nur elastische Streuung berücksichtigt wird, gilt:

$$|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| = \begin{cases} \sqrt{E} & \text{außerhalb des Kristalls} \\ \sqrt{E - V_0} & \text{innerhalb des Kristalls} \end{cases}$$

Die zweidimensionale Periodizität der Oberfläche läßt Interferenzen nur in den Richtungen $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g}$ zu, und $\mathbf{g}$ ist ein Gittervektor des zweidimensionalen reziproken Gitters, parallel zur Oberfläche.

$$\underline{g} = \left\{ \frac{2\pi}{|\underline{a} \times \underline{b}|} \underline{a}^*, \frac{2\pi}{|\underline{a} \times \underline{b}|} \underline{b}^* \right\} \quad (6)$$

Das Koordinatensystem sei so aufgestellt, daß die x- und y-Richtungen in der Oberfläche liegen und die z-Richtung senkrecht zur Oberfläche in den Kristall zeigt.

Es gilt für $\underline{k}_g = \underline{k} + \underline{g}$:

$$\underline{k}_g^\pm = (k_{gx}, k_{gy}, \pm \sqrt{E - V_0 - (k_{gx}^2 + k_{gy}^2)}), \quad \begin{matrix} k_{gx} = k_x + g_x \\ k_{gy} = k_y + g_y \end{matrix} \quad (7)$$

$$R = |k_{gz}^{\text{ext}} / k_{oz}^{\text{ext}}| \quad \text{ist der Lorentzfaktor, } k_{gz}^{\text{ext}} = \sqrt{E - (k_{gx}^2 + k_{gy}^2)}$$

Die Strahlen mit $E > k_{gx}^2 + k_{gy}^2$ verlassen den Kristall. Die starke Dämpfung durch die inelastischen Prozesse wird durch einen imaginären Teil in V_0 simuliert.

$$V_0 = V_{0r} + iV_{0i}$$

Dadurch wird die z-Komponente des $\underline{k}$ -Vektors innerhalb des Kristalls komplex und es nehmen nur wenige Schichten an der Beugung teil.

Unabhängig von der Dämpfung liefert Gl. (5) Maxima an Stellen, an denen:

$$\text{Realteil } (\underline{k} - \underline{k}') \cdot \underline{d}_v = n \cdot 2\pi$$

Es sind dies die Stellen, an denen auch bei einem vollständigen dreidimensionalen Gitter Reflexe auftreten und sie werden daher als Bragg-Reflexe bezeichnet.

Die Strukturamplitude ist bei einem primitiven Gitter:

$$F(\underline{\mathcal{V}}_g, E) = \left| \frac{1}{k_{gz}} \right| f(\underline{\mathcal{V}}_g, E) \quad (8)$$

ϑ_g ist der Winkel zwischen $\underline{k}$ und $\underline{k}_g$.

Wie der Atomformfaktor $f(\vartheta, E)$ zu berechnen ist, wurde im vorigen Kapitel gezeigt, Gl. (4). Er ist durch die Streuphasen gegeben:

$$f(\vartheta, E) = \frac{1}{|\underline{k}|} \sum_1 (2l+1) P_l(\cos \vartheta) e^{i\eta_l} \sin \eta_l \quad (9)$$

Durch die Vielfachstreuung wird jedes Atom nicht nur von der einfallenden Welle getroffen, sondern auch von den Streuwellen aller anderen Atome innerhalb einer bestimmten Umgebung. Wegen der Dämpfung der Wellen im Innern des Kristalls ist dieser Bereich begrenzt.

Die Streustrahlung, die ein Atom verläßt, hängt also von seiner Umgebung ab und umgekehrt. Das Problem der Vielfachstreuung muß daher selbstkonsistent gelöst werden.

Vorausgesetzt, daß eine primitive ebene Einheitszelle in einem einatomigen Gitter vorliegt, ist die Umgebung jedes Atoms innerhalb einer Schicht gleich. Bei einer nicht primitiven Einheitszelle werden die Schichten einfach in Unterschichten unterteilt.

An Stelle von $F(\vartheta, E)$ ist dann in Gl. (5) $F_v(\underline{k}, \underline{k}')$ einzusetzen.

$F_v(\underline{k}, \underline{k}')$ stellt eine generalisierte Strukturamplitude dar, die alle Streuprozesse repräsentiert, die in einem Atom der Schicht enden. Außerdem tritt eine explizite Abhängigkeit von den Richtungen der Vektoren $\underline{k}$ und $\underline{k}'$ auf, nicht nur vom Winkel zwischen $\underline{k}$ und $\underline{k}'$. Das gilt übrigens auch dann, wenn für den einzelnen Streuprozess nur s-Streuung, d.h. isotrope Streuung, vorausgesetzt wird.

Gl. (9) kann man etwas anders schreiben.

$$P_l(\cos \vartheta_{\underline{k}, \underline{k}'}) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{l,m}^* (\Omega_{\underline{k}}) Y_{l,m} (\Omega_{\underline{k}'}) \quad (10)$$

Mit $t_{1,1}(\underline{k}) = e^{i\eta_1} \sin \eta_1 \cdot \delta_{1,1}$.

$\vartheta_k = (\vartheta_k, \varphi_k)$ Winkel des Vektors $\underline{k}$, $Y_{1,m}(\Omega_k)$ sind die Kugelflächenfunktionen. $\delta_{1,1}$, Kronecker Symbol,

erhält man für den Atomformfaktor:

$$f(\underline{k}, \underline{k}') = \frac{1}{|\underline{k}|} 4\pi \sum_{1,m} \sum_{1,m} Y_{1m}^*(\Omega_k) Y_{1m}(\Omega_{k'}) \cdot t_{1,1}(\underline{k}) \quad (12)$$

$t_{1,1}(\underline{k})$ wird in dieser Schreibweise als Diagonalmatrix aufgefaßt, die den einzelnen Streuprozess beschreibt.

Die selbstkonsistente Lösung Vielfachstreuproblems gelang Beeby [26] in einem T-Matrixformalismus. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung mit dem periodischen Muffin-Tin Potential des Kristalls wird nach der Partialwellenentwicklung in der Drehimpulsdarstellung auf die Lösung eines linearen Gleichungssystems reduziert.

$$T_{LL'}^v(\underline{k}) = t_{L,L'}^v(\underline{k}) + \sum_{L'',L'''} t_{L,L''}^v \cdot \sum_{\mu} G_{L'',L'''}^{v\mu}(\underline{k}) T_{L''',L'}^{\mu}(\underline{k}) \quad (13)$$

$$L = (l, m)$$

Die Matrizen $T_{LL'}^v(\underline{k})$ enthalten im Gegensatz zu den Diagonalmatrizen $t_{L,L'}^v(\underline{k})$ alle Mehrfachstreuprozesse, an deren Stelle in Gl. (12) eingesetzt liefern sie für $f_v(\underline{k}, \underline{k}')$ die Amplitude der gesamten Streuwelle, die ein Atom der Schicht v verläßt.

Die Größen $G_{LL'}^{v\mu}(\underline{k})$ sind in der Drehimpulsdarstellung ebenfalls Matrizen und stellen die Fouriertransformierte der Propagatoren $G(\underline{r}, \underline{r}', \underline{p}, -d)$ dar, die die Ausbreitung eines Elektrons vom Nullpunkt der Schicht zum Ort $\underline{P}$ in der Schicht v beschreiben. Wegen

der Gleichartigkeit aller Atome in einer Schicht ist die Beschreibung der Ausbreitung des ganzen Wellenfelds von der Schicht μ zur Schicht ν mit den Größen $G^{\nu\mu}(\underline{k})$ möglich, im Falle fehlgeordneter Schichten wird diese Möglichkeit, wie im zweiten Teil der Arbeit gezeigt wird, teilweise wieder eingeschränkt.

$$\begin{aligned}
 G_{L_1 L_2}^{\nu\mu}(\underline{k}) &= \sum_P G_{L_1 L_2}(\underline{P} + \underline{d}_\nu - \underline{d}_\mu) e^{-i\underline{k}(\underline{P} + \underline{d}_\mu - \underline{d}_\nu)} \\
 &= \sum_P \sum_{L_3} 4\pi k \cdot C(L_1, L_2, L_3) i^{L_1} h_{L_3}^{(1)}(|\underline{k}| |\underline{P} + \underline{d}_\mu - \underline{d}_\nu|) \times \\
 &\quad \times Y_{L_3}(\Omega_{\underline{P} + \underline{d}_\mu - \underline{d}_\nu}) e^{-i\underline{k}(\underline{P} + \underline{d}_\mu - \underline{d}_\nu)} ; P \neq 0 \text{ für } \mu = \nu
 \end{aligned} \tag{14a}$$

$$C(L_1, L_2, L_3) = \int Y_{L_1, -m_2}(\Omega) Y_{L_2, m_2}(\Omega) Y_{L_3, -m_3}(\Omega) d\Omega$$

$$L \triangleq (l, m)$$

$h_{L_3}^{(1)}(|\underline{k}| |\underline{P}|)$ sind die sphärischen Hankelfunktionen, $Y_{L, m}(\Omega)$ sind die Kugelflächenfunktionen.

Die Ableitung des Ausdrucks für die Propagatormatrizen ist in einer früheren Arbeit von Beeby [27] enthalten, eine sehr lesbare, etwas andere Darstellung findet sich bei Pendry [28].

Wie Duke und Tucker [29] gezeigt haben, ist die Summe über die Gittervektoren in (14a) durch die Einführung des komplexen $\underline{k}$ -Vektors konvergent und kann in dieser Form direkt ausgewertet werden.

Für $\underline{d}_{\nu\perp} - \underline{d}_{\mu\perp} \neq 0$ läßt sich nach Tong und Rhodin [30] die Summe über die Gittervektoren unter erheblicher Verkürzung des Rechenaufwandes im K-Raum ausführen.

$$G_{L_1 L_2}^{v\mu}(\underline{k}) = - \frac{8\pi^2 i}{A} \cdot e^{-ik_{\perp}(\underline{d}_{v\perp} - \underline{d}_{\mu\perp})} \quad (14b)$$

$$\times \sum_g \frac{1}{k_{g\perp}} \cdot e^{ik_{g\perp}|\underline{d}_{v\perp} - \underline{d}_{\mu\perp}|} e^{ig(\underline{d}_{v\parallel} - \underline{d}_{\mu\parallel})} Y_{L_1}^* (\Omega_{k_g^{\pm}}) \cdot Y_{L_2} (\Omega_{k_g^{\pm}})$$

Das + oder - Zeichen gilt je nachdem ob $\underline{d}_{v\perp} - \underline{d}_{\mu\perp}$ größer oder kleiner als Null ist.

Unter Weglassung der Indices lautet die Lösung für Gl. (13):

$$T = (t - G)^{-1} = t(1 - G \cdot t)^{-1} \quad (15)$$

Die Matrizen $T_{LL}^v(\underline{k})$ werden in die Gl. (12) an Stelle der Diagonal-Matrizen $t_{11}(\underline{k})$ eingesetzt und zusammen mit Gl. (8) und (5) erhält man die rückgestreute Intensität:

$$I(\underline{k}, \underline{k}') = R \cdot \left| \frac{-8\pi i}{A \cdot k_{\perp}^2} \sum_v \sum_{L, L'} Y_L(\Omega_{\underline{k}}) T_{LL'}^v(\underline{k}) Y_{L'}^*(\Omega_{\underline{k}}) \cdot e^{i(\underline{k} - \underline{k}') \underline{d}_v} \right|^2 \cdot \delta(\underline{k}_{\parallel} - \underline{k}'_{\parallel} - g) \quad (16)$$

Mit der Lösung des Gleichungssystems (13) durch eine Matrix-inversion sind Streuprozesse aller Ordnungen eingeschlossen. Ein äquivalentes und ganz ähnliches Verfahren, bei dem die Vielfachstreuung zwischen den Schichten ebenfalls selbstkonsistent aber im K-Raum behandelt wird, ist etwa gleichzeitig von Marcus und Jepsen [2] entwickelt worden und wird von ihnen 'Layer-KKR' Verfahren genannt (Layer-Korringa-Kohn-Rostocker).

Diese Verfahren werden als exakte Methoden bezeichnet im Gegensatz zu anderen Verfahren, in denen die Vielfachstreuung in eine Störungsreihe entwickelt wird und die immer nur Streuprozesse bis zu einer bestimmten Ordnung enthalten.

Es ist bekannt, daß die einfache Iteration des Gleichungssystems (13) in vielen Fällen nicht zu einer konvergenten Lösung führt. Der Aufwand an Rechenzeit und Speicherplatz, der andererseits zur direkten Lösung notwendig ist, macht dieses Verfahren zur Berechnung ganzer Intensitätskurven unbrauchbar. Bei Verwendung von $(l_{\max}+1)$ Streuphasen und N Schichten, ist für jeden Energiewert eine Matrix der Größe $(N(l_{\max}+1)^2)$ zu invertieren.

Es sind daher eine Reihe von Vorschlägen zu näherungsweisen Lösung gemacht worden [30-34]. Das allgemein brauchbarste Verfahren, bei noch erträglicher Rechenzeit stammt von Pendry [1] und wird von ihm RFS-Verfahren genannt (renormalized forward scattering). Dieses Verfahren ist hier zur Berechnung der LEED-Intensitäten angewandt worden und soll kurz beschrieben werden.

Es wird nur die Vielfachstreuung innerhalb einer Schicht nach Gl. (13) exakt berechnet und die Vielfachstreuung zwischen den Schichten nach einer Fourier-Transformation in einer Störungsreihe im K -Raum.

Wenn ein Satz von ebenen Wellen $\Psi(\underline{r}) = \sum_g a_g e^{i\mathbf{k}_g \cdot \underline{r}}$ auf eine Schicht fällt, dann besteht das vorwärts und rückwärts gestreute Wellenfeld wieder aus einem Satz ebener Wellen. Die Amplituden ergeben sich mit (13), (15) und (16):

$$\Psi_s(\underline{r}) = \sum_g b_g^{\pm} e^{i\mathbf{k}_g^{\pm} \cdot \underline{r}}; \quad b_g^{\pm} = \sum_g a_g M_{gg}^{\pm} + d_{gg}, \quad (17)$$

$$M_{gg'}^{\pm} = \frac{8\pi^2 i}{A |\mathbf{k}_g| |\mathbf{k}_{g'}^{\pm}|} \sum_{l,m} \sum_{l',m'} (-1)^m Y_{l,-m}(\Omega_{\mathbf{k}_g}) (1-t \cdot G^{VV}(\underline{k}))^{-1} \cdot t \cdot Y_{l',m'}(\Omega_{\mathbf{k}_{g'}^{\pm}})$$

Dieser Satz von Strahlen fällt auf die nächste Schicht und erzeugt

dort wieder den gleichen Satz von Strahlen, die Geometrie aller Schichten war ja als gleich vorausgesetzt worden. Der Fall einer Überstruktur läßt sich leicht berücksichtigen, es ergeben sich dann zwei unterschiedliche Wellenfelder, die durch den Kristall wandern.

Wenn der Abstand zwischen den Schichten konstant ist, lassen sich mit:

$$P^+ = \delta_{gg} \cdot e^{ik_g^+ d}, \quad P^- = \delta_{gg} \cdot e^{ik_g^- d}$$

Diagonalmatrizen aufstellen, die das Wellenfeld von einer Schicht zur nächsten transportieren.

In einer Matrixschreibweise lautet dann der Ausdruck für die Amplituden des Wellenfeldes, das bis zur Schicht j in den Kristall eindringt, dort gebeugt wird und bis zur Schicht i weiterwandert:

$$U_i = (P^+)^{j-1} M^+ (P^+)^{i-j+1}$$

Wegen der Dämpfung verschwindet das Wellenfeld ab einer bestimmten Tiefe $i_{\max}$, so daß $U_{i_{\max}+1} = 0$ gesetzt werden kann.

Die vom Kristall rückgestreute Intensität erhält man nun indem über alle möglichen Streuprozesse, die innerhalb der $i_{\max}$ Schichten stattfinden können, aufsummiert wird.

Da die Rückwärtsstreuung im allgemeinen wesentlich kleiner ist als die Vorwärtsstreuung, also

$$M_{iq}^- \ll M_{iq}^+ + \delta_{iq}$$

wird eine Störungsreihe bezüglich der Ordnung der Rückwärtsstreuung entwickelt.

Der Ausdruck für die Amplituden des Wellenfeldes, das den Kristall verläßt und nur eine Rückwärtsstreuung durchlaufen hat, aber sämtliche Vorwärtsstreuungsprozesse enthält, lautet:

$$U_O^{-(1)} = \sum_i^{1, i_{\max}} [(1+M^+)P^+]^{i-1} M^- [P^-(1+M^+)]^{i-1} U_O^+ \quad (18)$$

U_O^+ sei die Amplitude der einfallenden Welle.

$U_O^{-(1)}$ stellt die erste Näherung in dem Iterationsprozeß dar, für die zweite Näherung wird $U_O^{-(1)}$ an der ersten Schicht wieder rückwärts gestreut und läuft in gleicher Weise wie U_O^+ wieder in den Kristall hinein.

Das Verfahren konvergiert gegen die exakte Lösung. In den meisten Fällen sind 3-5 Iterationsschritte notwendig.

Die Summe über i in (18) wird nicht direkt ausgeführt, sondern durch eine geschicktere Zusammenfassung der Summenglieder wird erreicht, daß pro Iterationsschritt nur zwei Matrixmultiplikationen notwendig sind. Das bedeutet, daß die Rechenzeit etwa quadratisch mit der Zahl der auftretenden Strahlen wächst. Für die Ag(100)-Fläche nimmt ab etwa 100 eV das Iterationsverfahren bereits die Hälfte der Rechenzeit in Anspruch.

Es lohnt sich daher, Symmetriebeziehungen auszunutzen, um die Zahl der Strahlen herabzusetzen.

Falls der einfallende Strahl in einer Symmetrieebene liegt oder mit einer Drehachse zusammenfällt, zeigen auch die Intensitäten der gebeugten Strahlen die entsprechende Symmetrie.

Da in dem Iterationsverfahren nur Summen von Produkten der Matrixelemente auftauchen, können die Matrizen M^+ und M^- vereinfacht werden, indem nur der Satz symmetrisch nicht äquivalenter Strahlen verwandt wird. Dieser Satz sei mit den Indices g_u versehen, während die symmetrisch gleichwertigen Strahlen mit g_a bezeichnet

werden.

$$g = g_u + g_a.$$

Sämtliche Matrixmanipulationen in dem RFS-Schema können dann unverändert bleiben, wenn die Matrizen $M_{g,g}$ ersetzt werden durch:

$$M_{g_u, g'_u} + M_{g_u, g'_a} = M_{g_u, g'_u + g'_a} \quad (19)$$

Am besten läßt sich das einführen bei der Auswertung der Summe in Gl. (17), da lediglich die Azimutwinkel der Strahlen g_u und g_a verschieden sind.

$$\begin{aligned} M_{g_u, g'_u + g'_a} &\sim \sum_{l, m, l', m'} (-1)^m Y_{l, m}(\Omega_{k_g}) [t(1 - G^{vv}t)^{-1}]_{l', m', l, m} \times \\ &\times \Theta_{l', m'}(\varphi_{k_{g_u}}) [e^{im'\varphi_a} + e^{im'\varphi_u}] \\ Y_{l, m}(\Omega) &= \Theta_{l, m}(\varphi) e^{im\varphi} \end{aligned} \quad (20)$$

Bei der Ag(100)-Fläche z.B. verlassen bei 150 eV und senkrechtem Einfall 25 Strahlen den Kristall, von denen nur 6 symmetrisch unabhängig sind. Wenn die Abweichungen vom exakten Ergebnis bei allen Strahlen nicht mehr als 1% betragen sollen, muß man intern mit 37 Strahlen rechnen. Durch die Symmetriebeziehungen reduziert sich diese Zahl auf 8!.

Die berechneten LEED-Intensitäten müssen noch mit einer Temperaturkorrektur versehen werden, um mit den absoluten experimentellen Intensitäten verglichen werden zu können. Temperatureffekte werden in der kinematischen Theorie üblicherweise durch einen Debye-Waller Faktor berücksichtigt, der in Übereinstimmung mit dem Experiment einen mit der Temperatur exponentiellen Abfall der Intensität bewirkt. Die Temperaturschwingungen der einzelnen Atome werden in dieser Theorie als unkorreliert und isotrop vorausgesetzt. Obwohl die kinematische Theorie zur Berechnung der

LEED-Intensitäten nicht ausreicht, wird das Temperaturverhalten durch einen Debye-Waller Faktor erstaunlich gut wiedergegeben. Es ergeben sich allerdings aus dem Experiment in vielen Fällen unterschiedliche Debye-Temperaturen für die einzelnen Strahlen. Ein nachträglich angebrachter Debye-Waller Faktor, der die Intensitäten dämpft, stellt daher nur eine unbefriedigende Näherung dar. Ein etwas verbessertes Ergebnis wird erzielt, indem man den Debye-Waller Faktor vor Ausführung des Vielfachstreuungformalismus in den Einzelstreuungsprozeß einbezieht.

An Stelle der temperaturunabhängigen Formfaktoren für den Einzelstreuungsprozeß (Gl.12) treten dann temperaturabhängige Formfaktoren.

$$f(T, \underline{k}, \underline{k}') = e^{\frac{1}{2} \langle [(\underline{k} - \underline{k}') \cdot \underline{\Delta P}]^2 \rangle_T} f(0, \underline{k}, \underline{k}') \quad (21)$$

$\underline{\Delta P}$ ist die Schwingungsamplitude und wird für alle Atome als gleich und isotrop angesehen.

Die Berücksichtigung verschiedener Schwingungsamplituden für verschiedene Schichten ist ohne weiteres möglich, aber in dieser Arbeit nicht angewandt worden, da die Rechenzeit hierbei nicht unwesentlich ansteigt und der erwartete Effekt gering ist.

Aus der Debye-Theorie ergibt sich als Näherung für hohe Temperaturen:

$$\langle [(\underline{k} - \underline{k}') \cdot \underline{\Delta P}]^2 \rangle_T \approx \frac{3\hbar^2 T |\underline{k} - \underline{k}'|^2}{mk_B \Theta^2} \quad (22)$$

$$e^{-M} = e^{-\alpha |\underline{k} - \underline{k}'|^2}$$

mit

$$\alpha = \frac{3\hbar^2 T}{2mk_B \Theta^2}$$

M ist der Debye-Waller Faktor. Θ ist die Debye-Temperatur, k_B ist

die Boltzmann Konstante, m ist die Masse des schwingenden Atoms.

Da im Vielfachstreuformalismus nicht der Formfaktor sondern die t -Matrizen in einer Drehimpulsdarstellung bzw. die Streuphasen als Eingabeparameter verlangt werden, muß Gl. (21) in eine Drehimpulsdarstellung umgeformt werden.

Die Umformung kann in der Weise geschehen, daß sich Temperaturabhängige Streuphasen ergeben.

$$\begin{aligned}
 t_{1,1}(T,k) &= e^{i\eta_1(T)} \sin \eta_1(T) \\
 &= \sum_{l_1 l_2} i^{l_1} e^{-\alpha k^2} j_{l_1}(-i\alpha k^2) e^{i\eta_{l_2}} \sin \eta_{l_2} [4\pi(2l_1+1)(2l_2+1) \cdot \\
 &\quad \cdot (2l_1+1)^{-1}]^{\frac{1}{2}} \\
 &\quad \times \int Y_{l_2,0} Y_{l_1,0} Y_{1,0} d\Omega \cdot \delta_{1,1}.
 \end{aligned} \tag{23}$$

Die Einführung temperaturabhängiger Streuphasen ist zuerst von Laramore und Duke [35],[36] vorgeschlagen worden, die ausführliche Ableitung der Beziehungen in dieser Form findet sich bei Pendry [28]. Dem Buch von Pendry ist auch das Unterprogramm zur Berechnung der temperaturabhängigen Streuphasen entnommen, das in das Hauptprogramm zur Berechnung der LEED-Intensitäten eingebaut wurde. Die Beschreibung des Programms ist in Anhang B gegeben.

2. Ergebnisse für die Ag(100) und (110) Flächen

Die LEED-Intensitäten wurden für die Ag(100) Fläche mit dem ungestörten Gitter und ohne Temperaturkorrektur berechnet. Die Ag(100) und (111) Flächen sind aus den bisher vorliegenden Untersuchungen als stabil bekannt [20,23]. Jedenfalls sind keine Abweichungen vom Grundgitter im Rahmen der bei LEED erzielbaren Genauigkeit festgestellt worden. Das ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen an Cu, Ni, Al und anderen Metallen, bei denen für die (100) bzw. (111) Flächen keine meßbaren Änderungen der Schichtabstände in der Oberfläche festgestellt wurden [49-51], hingegen für Al(110) und Ni(110) eine Kontraktion von wenigen Prozent nachgewiesen werden konnte [51-54].

Temperatureffekte können auf zwei verschiedenen Wegen in die Rechnung eingeführt werden. Die theoretisch berechneten Intensitäten werden nachträglich mit einem Debye-Waller Faktor versehen, das verursacht einen exponentiellen Abfall der Intensität mit zunehmender Energie, die Maxima-Lagen werden kaum verändert. Der zweite Weg, der hier eingeschlagen wurde, ist, die Temperaturbewegung durch Verwendung 'effektiver Streuphasen' bereits in den Einzelstreuprozess einzubauen. Den Intensitätskurven überlagert sich hierbei ebenfalls ein exponentieller Abfall zu höheren Energien hin, die Maxima-Lagen sind nur in Ausnahmefällen betroffen aber die relativen Intensitäten einzelner Maxima können sich ändern. Da in den Rechnungen für die (100) Fläche keine Temperaturkorrektur durchgeführt wurde, sind im Bild 5b praktisch nur die Maxima-Lagen vergleichbar. Die Intensitätsskala bezieht sich auf die theoretischen Werte, die experimentellen Kurven sind mit einem konstanten Faktor versehen, um vergleichbare Höhen zu erhalten.

Bild 5a zeigt die theoretisch berechneten Intensitäten des (00) und (20) Strahls von der Ag(100) Fläche bei senkrechtem Einfall,

Bild 5b zeigt auch die experimentellen Werte für den (10) und (11) Strahl. In den Rechnungen wurden 7 Streuphasen verwandt. Die Messungen wurden an diesem Institut von M. Alff durchgeführt [38].

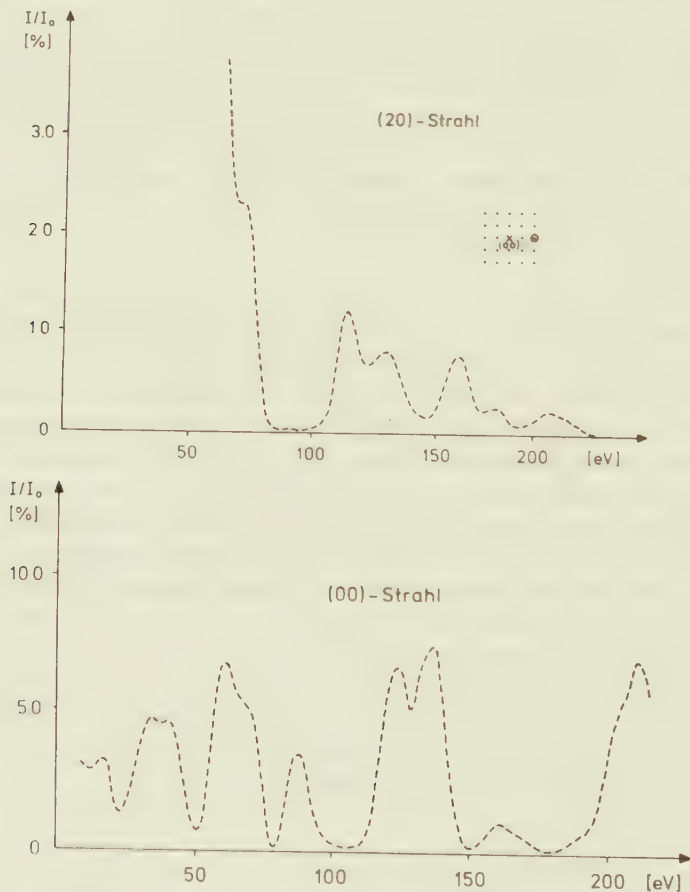
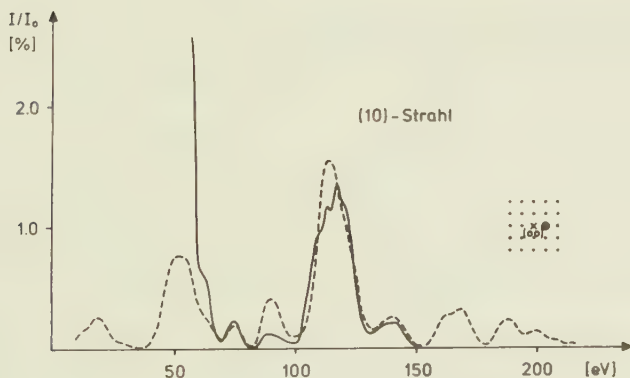


Bild 5a: Theoretische Intensitäten des (00) und (20) Strahls von Ag(100).
 $V_0 = 11$ eV, $V_1 = 4$ eV, $T = 0^\circ$ (K), 7 Streuphasen, senkrechter Einfall.

Wegen der Schwierigkeiten, das innere Potential zu berechnen, werden die Rechnungen mit Bezug auf das Muffin-Tin Null durchgeführt. Der Nullpunkt der Energieskala wird hinterher der experimentellen Kurve angepaßt. Bei senkrechtem Einstrahlfall ist das ohne weiteres möglich, da der einfallende Strahl beim Durchgang durch die Potentialschwelle keine Brechung erleidet. Der so gefundene Wert für das innere Potential muß selbstverständlich im Rahmen der theoretisch möglichen Werte liegen und für alle Strahlen übereinstimmen. Bei der (100)Fläche ergab sich die beste Übereinstimmung bei $V_0 = 11$ eV, was gut zusammenpaßt mit dem Wert von $V_0 = 10,5$ eV, der von Forstmann [23] mit sehr ähnlichen Streuphasen an der (111)Fläche gefunden wurde.

In den Rechnungen für die (100)Fläche wurde das Potential mit der Hartree-Fock Näherung für das Austauschpotential verwendet, für die (110)Fläche auch die andere Näherung. In Abb. 6 sind die Intensitätskurven von zwei Strahlen für die beiden Potentiale dargestellt. Die Kurven unterscheiden sich praktisch nicht, auch für die übrigen Strahlen ergeben sich keine größeren Unterschiede.



(Bild 5b, Text nächste Seite)

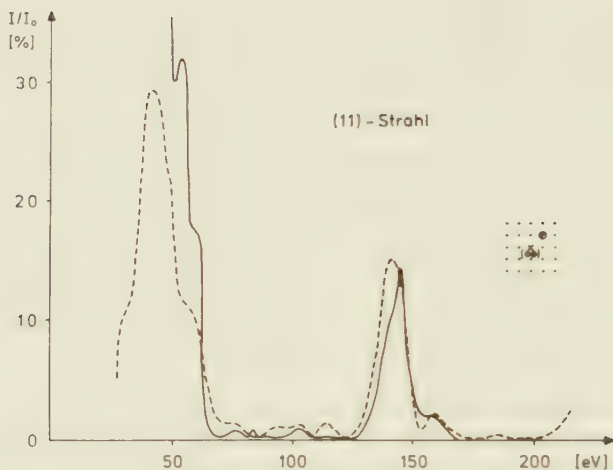


Bild 5b: - - - theoretische Intensitäten mit gleichen Daten wie in Bild 5a,
 ——— experimentelle Intensitäten, $T=300^\circ(\text{K})$

In allen Rechnungen wurde der Dämpfungsfaktor $V_1=4$ eV gesetzt. Aus theoretischen Berechnungen der Absorption in einem homogenen Elektronengas ergibt sich oberhalb der Plasmonen-Anregungsschwelle ein mit der Energie langsam zunehmender Wert zwischen 3 und 5 eV [40]. Rechnungen mit variablem Dämpfungsfaktor wurden nicht durchgeführt, könnten aber vielleicht zu einer besseren Übereinstimmung mit dem Experiment führen, wie von Jepsen, Marcus und Jona in Rechnungen für Ag(100) gezeigt wurde [20]. Diese Autoren verwendeten ein selbstkonsistentes Hartree-Fock-Slater Potential aus Bandstrukturrechnungen für Silber mit einem Faktor für den Austauschterm. Die hier vorliegenden Ergebnisse für Ag(100) stimmen mit den in [20] veröffentlichten Daten überein.

Für die Ag(110)Fläche sind aus der Literatur bisher noch keine Rechnungen bekannt. Es konnten hier die theoretischen Intensitäten von 6 Strahlen bei senkrechter Einstrahlrichtung mit den experi-

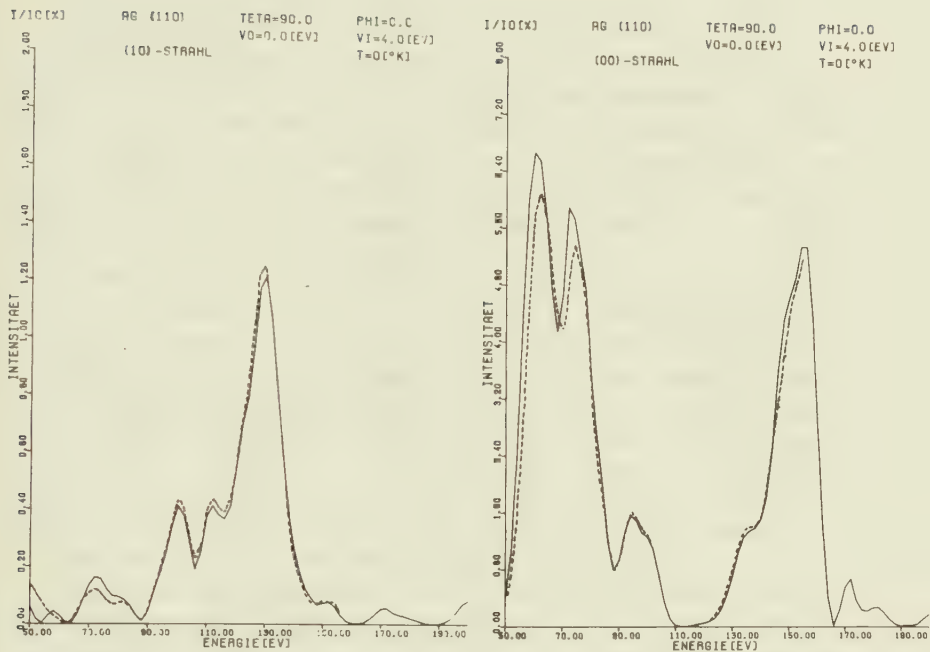


Bild 6: Theoretisch berechnete Intensitäten des (00) und (10) Strahls von Ag(110), — Austauschpotential mit Hartree-Fock Näherung, - - - mit Näherung für ein freies Elektronengas, 7 Streuphasen, senkrechte Einstrahlrichtung, unveränderte Schichtabstände.

mentellen Werten verglichen werden. Ohne Reduzierung des obersten Schichtabstandes und ohne Temperaturkorrektur geben die theoretischen Kurven im wesentlichen nur die Grobstruktur der experimentellen Kurven wieder. Es treten Abweichungen von mehr als 5 eV in den Lagen einiger Maxima auf, die relativen Intensitäten weichen auch für benachbarte Peaks in vielen Fällen stark voneinander ab. Diese unbefriedigende Übereinstimmung wird entscheidend verbessert durch die Temperaturkorrektur, die insbesondere bei höheren Energien einzelne Maxima unterdrückt, und durch die Kon-

traktion des obersten Schichtabstandes, die sowohl die Lage der Maxima als auch deren Form und relative Höhen wesentlich verändert. Um den Einfluß der Kontraktion auf die Intensitätsprofile anschaulich darzustellen, sind die Kurven in den Bildern 7a-f übereinander gezeichnet. Die Veränderungen sind nicht bei allen Kurven gleich stark, besonders ins Auge fallen die Änderungen in den relativen Höhen der Maxima bei (10) und (20) Strahl und das Verschwinden des Peaks bei 64 eV beim (02) Strahl.

Die insgesamt beste Übereinstimmung bei allen Strahlen ergibt sich bei einer Kontraktion von 7.5%. Das innere Potential ist hierbei wie bei der (100)Fläche zu -11 eV angenommen worden. Durch Vergleich bei allen Kurven läßt sich der Fehler auf :2% begrenzen, das entspricht bei einer Gitterkonstanten $a_0 = 4.09 \text{ \AA}$ einen Schichtabstand von $1.34 \pm 0.03 \text{ \AA}$, der Schichtabstand im Grundgitter beträgt $1.446 \text{ \AA}$.

Die Kontraktion des Abstandes der obersten Schichten stimmt überein mit einer qualitativen Betrachtung von V. Heine nach der allgemein bei (110)-Flächen eine Kontraktion zu erwarten ist [37]. Es wurde hier nur die Änderung des ersten Schichtabstandes berücksichtigt, da diese am stärksten ist und für die weiteren Schichten exponentiell abfallen sollte.

Die Intensitätsskala bezieht sich in den Abbildungen 7 a-f auf die experimentellen Werte. Die berechneten Intensitäten sind bei allen Strahlen mit einem einheitlichen Faktor 1/20 versehen. Daß die Rechnung eine um mehr als eine Größenordnung zu hohe Intensität liefert, kann seine Ursache in der starken Dämpfung der einfallenden und ausfallenden Welle haben, die diese beim Durchgang durch die Grenzfläche durch Anregung von Plasmonenschwingungen erleidet [39], aber auch in Fehlstellen in der Oberfläche, die die gemessenen Intensitäten stark herabsetzen aber wegen der geringen Auflösung des LEED-Experiments nicht im Be-

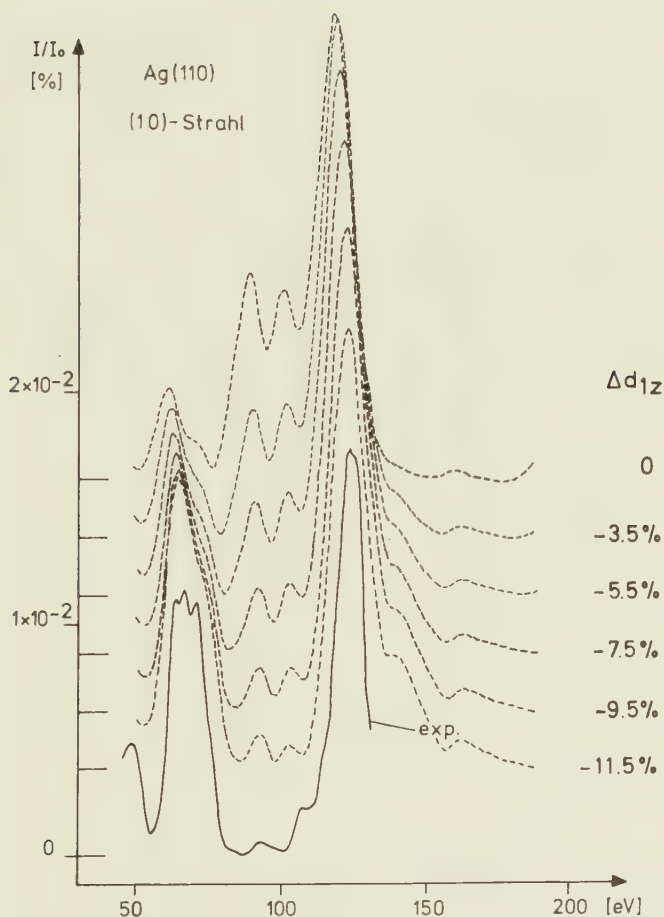


Abb 7a: Theoretische und experimentelle Intensitäten des (10)-Strahls von Ag(110) bei senkrechtem Einfall. $V = -11$ eV, $V_i = 4$ eV, 7 Streuphasen, $T = 300^\circ\text{K}$, Debye-Temperatur $\Theta_D = 220^\circ\text{K}$, Δd_{1z} bezeichnet die Kontraktion des obersten Schichtabstandes bezüglich des Wertes im Grundgitter. Die Intensitätsskala bezieht sich auf die experimentellen Werte, theoretische Werte $\times 1/20$.

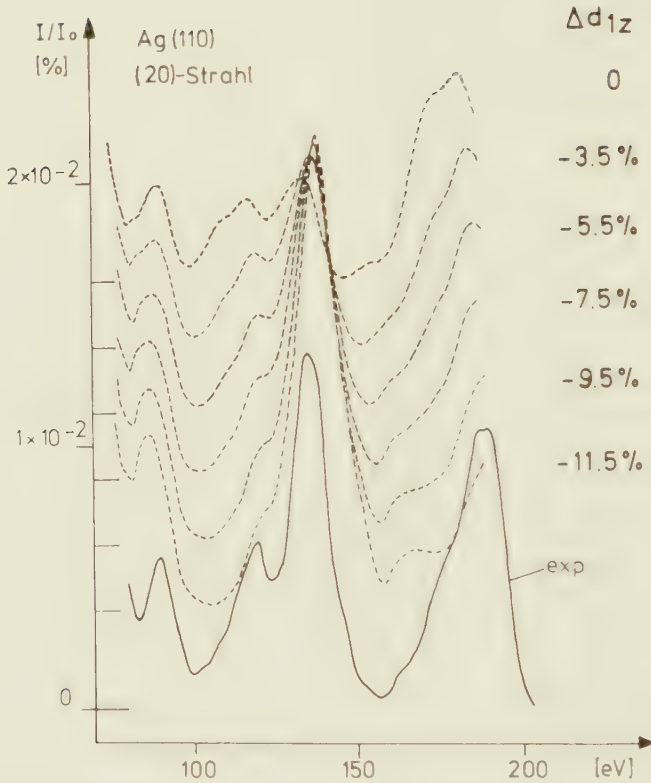


Abb. 7b: Erklärung wie bei Bild 7a

gungsbild sichtbar werden. Diese Effekte können in der Rechnung nicht berücksichtigt werden.

Die Debye-Temperatur wurde in allen Rechnungen einheitlich für alle Schichten mit $\theta_D = 220^\circ\text{K}$ angesetzt [57]. Unterschiedliche

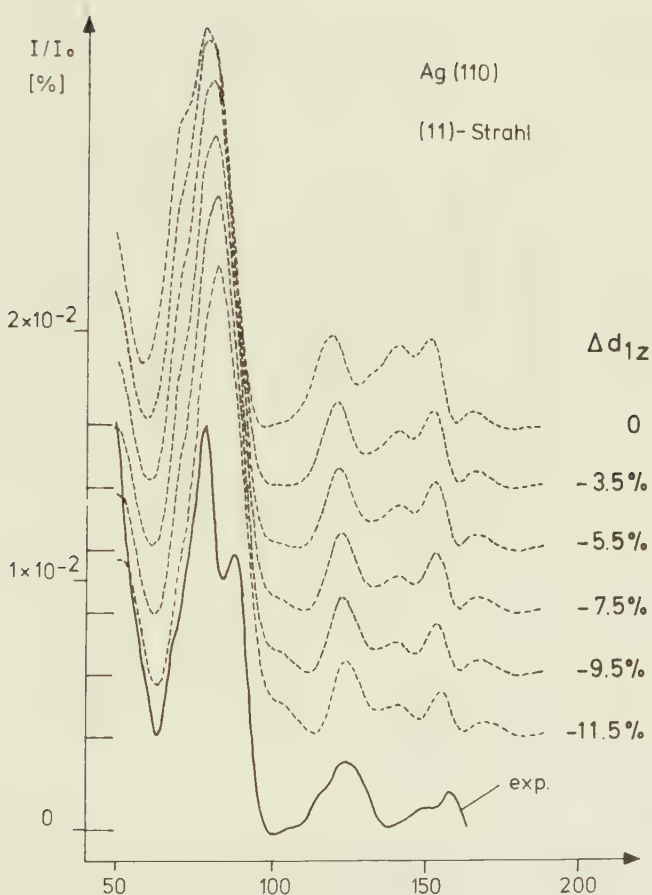


Abb. 7c: Erklärung wie bei Bild 7a

Schwingungsamplituden für verschiedene Schichten vergrößern den Rechenaufwand erheblich, können aber zu noch besserer Übereinstimmung mit dem Experiment führen, wie von Tong und Kesmodel [53] an Ni(100) nachgewiesen wurde.

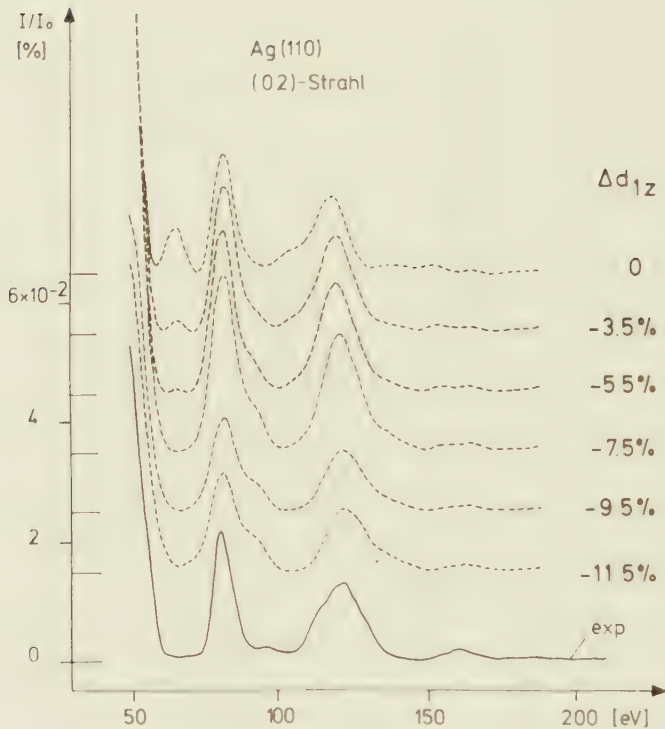


Abb. 7d: Erklärung wie bei Bild 7a

Der Genauigkeit der dynamischen Rechnungen sind, wie oben schon erwähnt, durch das Modell Grenzen gesetzt. Daß die Fehler, die durch das einheitliche Muffin-Tin Potential für alle Schichten und die pauschale Berücksichtigung der Absorption und der Temperatureffekte sowie die Vernachlässigung der Baufehler in der Oberfläche in die Rechnung eingehen, bei allen Strahlen den Effekt

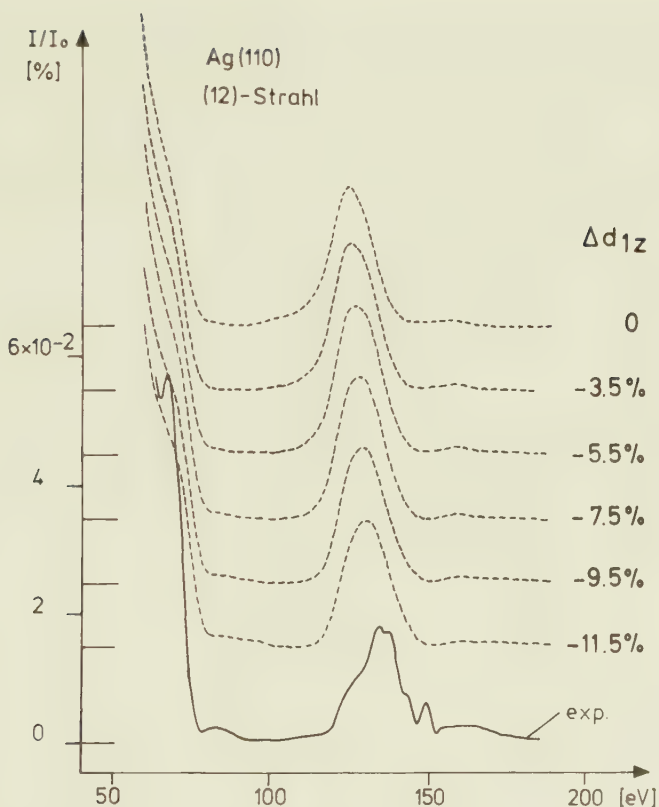


Abb. 7e: Erklärung wie bei Bild 7a

einer Kontraktion der obersten Schicht vortäuschen, ist allerdings unwahrscheinlich. Dagegen kann ein systematischer Fehler durch den Verlauf des inneren Potentials hervorgerufen werden. Die Abstände im Kristall werden durch die Wellenlänge des einfallenden Elektrons gemessen, durch das innere Potential verkürzt sich die Wellenlänge im Kristall. Ändert sich das Potential stetig beim Durchgang durch die Oberfläche und erreicht erst in der zwei-

ten oder dritten Schicht den Wert im Kristallinnern, eine Annahme die durchaus realistisch sein dürfte, so produziert ein Modell, in dem die Potentialschwelle vor die Oberfläche gelegt wird, eine Kontraktion der obersten Schichten [56,59]. Der Effekt nimmt mit zunehmender Energie ab und bleibt allerdings auch unterhalb des hier gefundenen Wertes von 7-8%. Eine grobe Abschätzung zeigt, daß

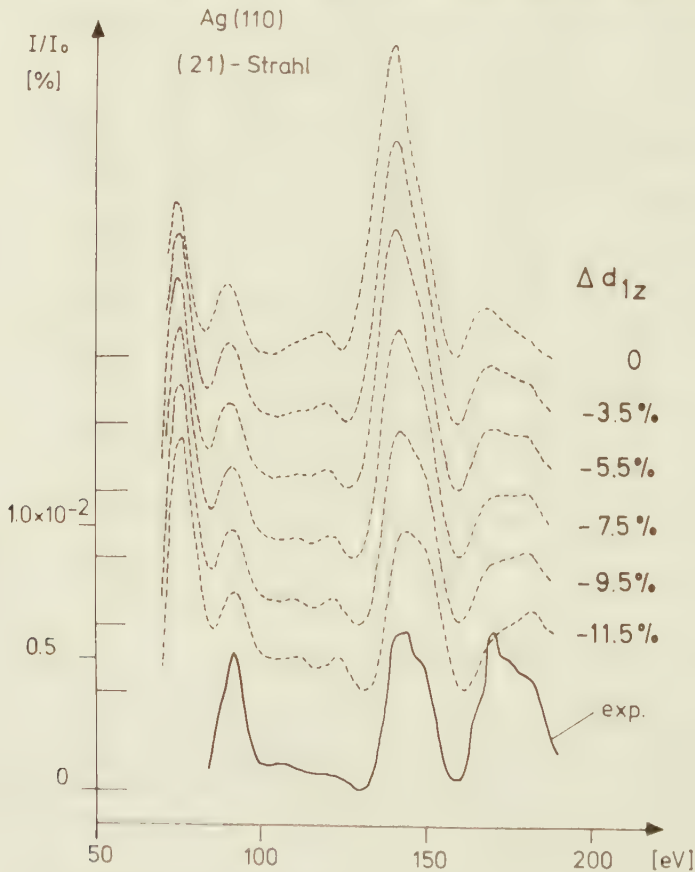


Abb. 7f: Erklärung wie bei Bild 7a

ein kontinuierlicher Anstieg des inneren Potentials in der ersten Schicht eine Kontraktion von etwa 1-2% vortäuscht [38], so daß sich insgesamt eine Kontraktion des ersten Schichtabstands um etwa 6-7% als wahrscheinlich annehmen läßt.

Von M. Alff wurde die Kontraktion auch auf anderem Wege durch Auswertung gemittelter Intensitäten bestimmt [38]. In dieser Arbeit findet sich eine detailliertere Diskussion der Ergebnisse. Für das Mittelungsverfahren gelten grundsätzlich die gleichen Einschränkungen des Modells, da dort aber wesentlich höhere Energien verwandt wurden, erscheint die Annahme, daß tatsächlich eine Kontraktion vorliegt, gerechtfertigt.

Die dynamischen Rechnungen bestätigen gleichzeitig die Ergebnisse, die aus dem Mittelungsverfahren gewonnen wurden, und beweisen damit auch die Brauchbarkeit dieses Verfahrens.

IV. Theorie der Vielfachstreuung an fehlgeordneten Oberflächen

1. Einführung

Die Vielfachstreuung in einem geordneten Kristall wird berechnet, indem der Kristall in identische Schichten unterteilt wird. Bei Überstrukturen oder mehratomigen Gittern sind es mehrere verschiedene Sorten von Schichten. Jedes Atom hat innerhalb einer Schicht die gleiche Umgebung, also auch gleiches Streuvermögen und das muß im allgemeinen selbstkonsistent berechnet werden. Für das Muffin-Tin Potential ist das geeignete Verfahren die Partialwellenentwicklung und Aufsummierung im direkten Raum. Die Summe läßt sich auch im K-Raum ausführen [41], zweckmäßig ist das nur im Fall schwacher Dämpfung bei niedrigen Energien (in der Nähe der Fermi-Kante und unterhalb der Plasmonenanregungsschwelle). Bei der üblichen starken Dämpfung konvergiert die Summe im direkten Raum schneller und stellt keinen zeitaufwendigen Teil der Rechnung dar. Man muß etwa 10-15 Atomabstände in einer Gitterrichtung berücksichtigen und kann unabhängig von den Einfallsbedingungen stets die zweidimensionale Symmetrie ausnutzen.

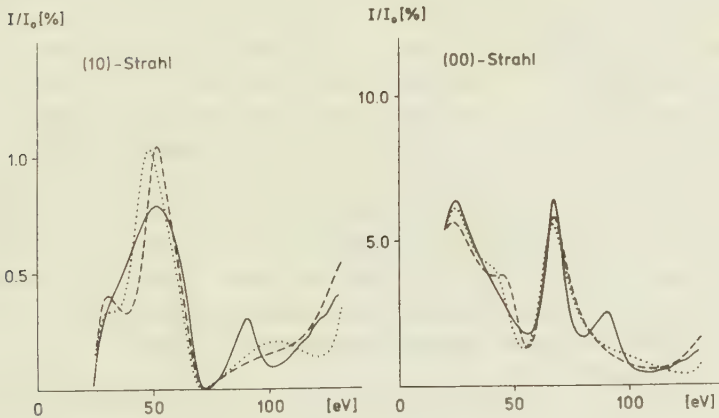
Für Fehlordnungen ist eine solche exakte selbstkonsistente Lösung nicht möglich. Die Zahl der unterschiedlichen Umgebungen innerhalb eines Radius von 10 Atomabständen macht eine Berechnung von vornherein aussichtslos. Das Problem kann also nur näherungsweise gelöst werden. Zunächst einmal liegt es nahe, für jedes Atom eine mittlere Umgebung anzunehmen und mit dieser eine gemittelte Streuamplitude zu berechnen. Das ist nur dann zulässig, wenn der Einfluß der Umgebung so gering ist, daß man auf den gemittelten Anteil ohnehin hätte verzichten können. Im Experiment wird nicht die gemittelte Amplitude beobachtet, sondern das gemittelte Betragsquadrat der Amplitude.

Um die Reichweite des Einflusses der Umgebung festzustellen, wur-

den Rechnungen mit verschiedener Zahl der Nachbarn innerhalb einer Schicht durchgeführt. In Bild 8 sind die Ergebnisse für Ag(111) dargestellt, bei denen die Vielfachstreuung innerhalb einer Schicht nur mit den nächsten bzw. übernächsten Nachbarn berechnet wurde, im Vergleich mit den exakten Rechnungen. Die Vielfachstreuung zwischen den Schichten ist jeweils nach dem RFS-Schema von Pendry berechnet worden [1]. Der wesentliche Verlauf der exakten Kurven wird bereits mit den nächsten Nachbarn wiedergegeben. Die Einbeziehung der übernächsten Nachbarn bringt kaum Verbesserungen, Abweichungen von weniger als einem Prozent für alle Strahlen wird erst bei 10 Atomabständen erreicht.

Rechnungen für Cu(100) ergaben das gleiche Ergebnis. Die Reichweite der Vielfachstreuung wurde hier nur in einer Gitterrichtung begrenzt, eine Fläche also aus Ketten in (010)-Richtung aufgebaut. Die Rechnung für nur eine Kette ergibt erhebliche Abweichungen vom exakten Ergebnis, durch die Einbeziehung der beiden Nachbarketten wird die Übereinstimmung stark verbessert.

a.



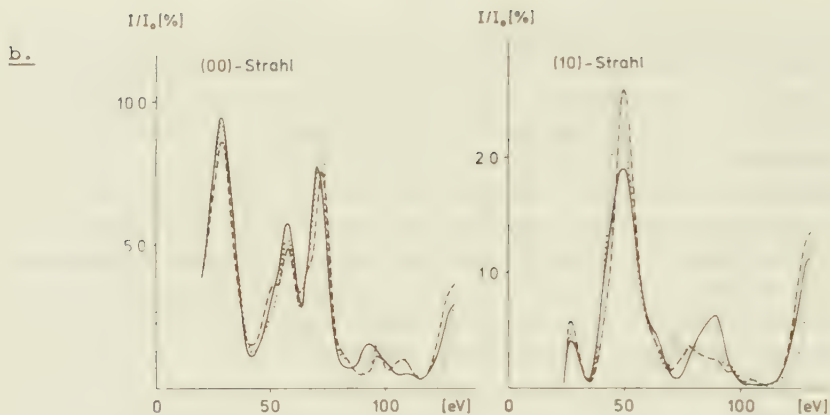


Bild 8: Intensitäten des (00) und (10)-Strahls von Ag(111) bei senkrechtem Einfall. a: 1 Schicht; b: 10 Schichten. Alle Rechnungen mit 5 Streuphasen. Vielfachstreuung innerhalb einer Schicht nur zwischen nächsten Nachbarn (gestrichelte Linie), auch zwischen übernächsten Nachbarn (gepunktete Linie) im Vergleich mit der exakten Rechnung, bei der alle Nachbarn innerhalb von 12 Atomabständen berücksichtigt werden (ausgezogene Linie)

Obwohl die Intensitäten in einzelnen Energiebereichen stark von den exakten Kurven abweichen, ist doch deutlich sichtbar, daß der Hauptanteil von der Vielfachstreuung zwischen nächsten Nachbarn herrührt. Für fehlgeordnete Oberflächen ergibt sich daraus, daß zur Unterscheidung der Umgebung eines Atoms nur seine nächsten Nachbarn und unter Umständen auch seine übernächsten Nachbarn herangezogen werden müssen. Über die weitere Umgebung wird gemittelt, d.h. die aus diesen Streuprozessen resultierenden Streuamplituden werden gemittelt. Für eine Schicht alleine hätte das wenig Sinn. In dem System fehlgeordnete Adsorptionsschicht - geordnete Unterlage aber sind in dem gemittelten Anteil alle Streuprozesse innerhalb der geordneten Unterlage vollständig enthalten, ein Teil der keineswegs vernachlässigt werden kann.

Die fehlgeordnete Adsorptionsschicht wird also in Konfigurationen unterteilt, die noch miteinander verknüpft werden müssen. Wie das für ein einfaches statistisches Modell gehandhabt werden kann,

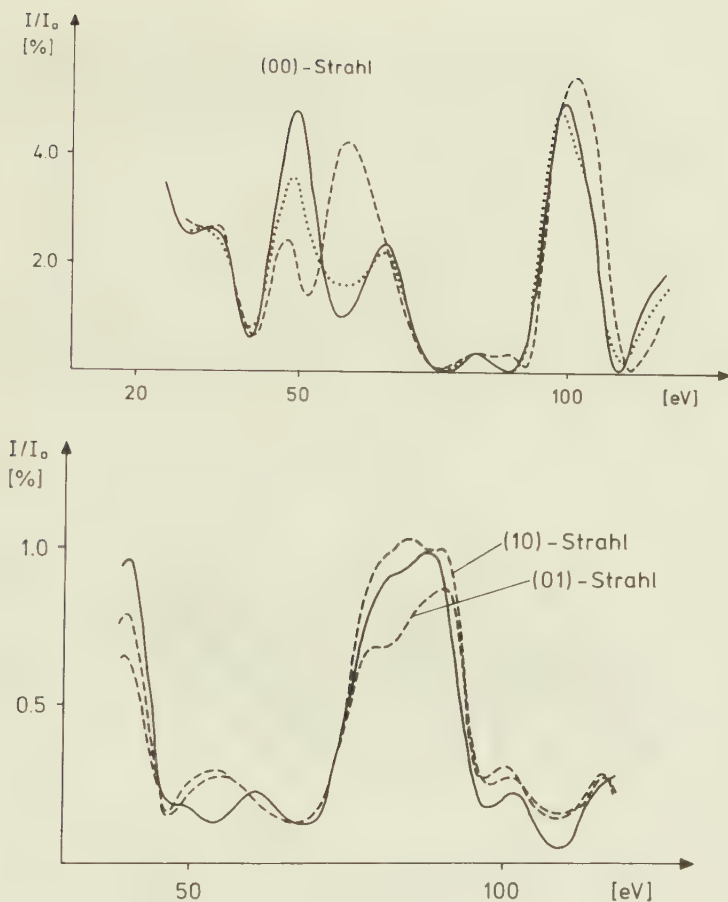


Bild 9: Theoretische Intensitäten für Cu(100), 5 Streuphasen, 10 Schichten.
 - - - nur eine Kette in einer Schicht, drei Ketten in einer Schicht, — exakte Rechnung.

wird im nächsten Abschnitt vorgeführt. Die Berechnung der Streuamplituden erfolgt in der Weise, daß die Statistik der Konfigurationen in das von Beeby [26] entwickelte Gleichungssystem für

die Vielfachstreuung eingebaut wird. Die Lösung des Gleichungssystems erfolgt dann für den gemittelten Anteil exakt, und für die Abweichungen von Mittelwert wird eine Störungsreihe entwickelt.

2. Modell der fehlgeordneten Oberfläche

Auf einer geordneten Unterlage, die nur aus Atomen der Sorte C besteht, seien zwei verschiedene Atomsorten A und B in einer Adsorptionsschicht statistisch verteilt. Es sollen nur Gitterplätze eingenommen werden können.

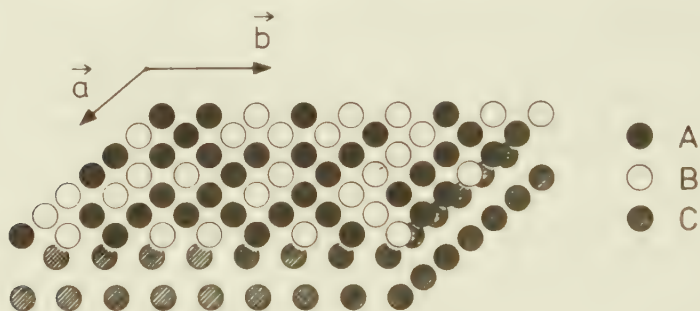


Bild 10: Modell der fehlgeordneten Adsorptionsschicht

Dieses Modell enthält als Spezialfall eine unvollständig besetzte Adsorptionsschicht (indem z.B. eine Streuamplitude gleich Null gesetzt wird), Stufen- bzw. Terrassenbildung durch thermische Desorption oder auch eindimensional fehlgeordnete Adsorptionsschichten. Der Fall, daß die beiden Atomsorten A und B unterschiedlichen Abstand zur darunterliegenden Schicht haben, läßt sich leicht berücksichtigen.

Selbstverständlich wird mit diesem Modell keine realistische Adsorptionsschicht beschrieben. Zunächst einmal ist es sicherlich

nicht zulässig, Platzverschiebungen im Wirtsgitter unter dem Einfluß der Adsorptionsschicht völlig zu vernachlässigen, womit auch die Annahme fester Gitterplätze für die Adsorbatatome fragwürdig wird. Weiterhin können durch Fehler im Wirtsgitter, wie z.B. Stufen und Versetzungslinien, das Adsorptionsgleichgewicht und der Ordnungszustand, der sich einstellt, wesentlich beeinflußt werden. Die Erfassung aller dieser Parameter im Rahmen einer Vielfachstreuungstheorie ist außerordentlich schwierig, andererseits aber auch nicht notwendig, da hier kein realer Adsorptionsvorgang untersucht werden soll, sondern nur grundsätzlich geklärt werden soll, welcher Einfluß der Vielfachstreuung auf die Reflexprofile erwartet werden kann.

Auf Grund der Vielfachstreuung hängt die Streuamplitude eines Atoms von seiner Umgebung ab. Die Zahl der Nachbarn, die diese Umgebung bilden, muß allerdings begrenzt werden. In der (100) Fläche eines kubischen Kristalls sind z.B. vier nächste Nachbarn vorhanden, damit lassen sich bei zwei Atomsorten $2^5=32$ verschiedene Konfigurationen unterscheiden. Allgemein gibt es bei r Nachbarn $N = 2^{r+1}$ verschiedene Konfigurationen, jeweils 2^r mit dem Atom A bzw. B als Zentralatom. Es erhält also ein Atom A, das von 4 Atomen A umgeben ist, eine andere Streuamplitude als ein Atom A, das von 4 Atomen B umgeben ist.

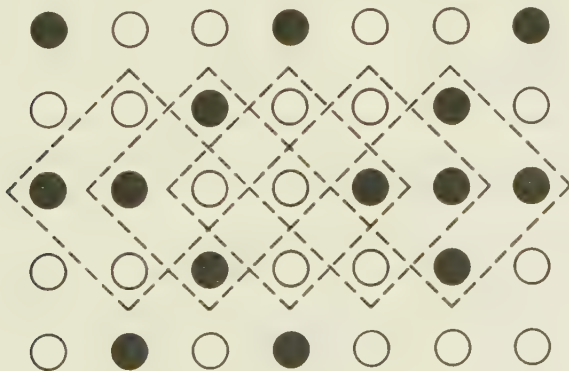


Bild 11: Verknüpfung der Konfigurationen

Es sei $e_m(P)$ oder $e_m(j_1, j_2)$ der Operator, der den Gitterplatz $\underline{P} = j_1 \underline{a} + j_2 \underline{b}$ mit einem Atom der Art m ($m = 1 \dots N$) besetzt. Die Verteilung der Konfigurationen über die Fläche wird dann durch folgende statistische Parameter beschrieben [45,46]:

$\langle e_m(j_1, j_2) \rangle = p_m$ Die a priori-Wahrscheinlichkeit ein Atom der Art m an einem beliebigen Gitterplatz zu finden.

$$\langle e_m(j_1, j_2), e_n(j'_1, j'_2) \rangle = p_{mn}(j_1 - j'_1, j_2 - j'_2) = p_{mn}(\underline{P} - \underline{P}')$$

Die Korrelationsfunktion oder Nachfolgewahrscheinlichkeit, die angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Atom der Art n am Ort $\underline{P}' = j'_1 \underline{a} + j'_2 \underline{b}$ zu finden ist, wenn der Ort $\underline{P} = j_1 \underline{a} + j_2 \underline{b}$ mit einem Atom der Art m besetzt ist.

Wegen der Homogenität der Oberfläche ist die a-priori Wahrscheinlichkeit vom Ort unabhängig und die Korrelationsfunktion nur von der Differenz der Ortsvektoren.

Es gelten die Beziehungen:

$$\sum_m^{1,N} p_m = 1, \quad \sum_n^{1,N} p_{mn}(j_1, j_2) = 1 \quad (21a)$$

$$\sum_m^{1,N} p_m p_{mn}(j_1, j_2) = p_n \quad (21b)$$

$$p_m p_{mn}(j_1, j_2) = p_n p_{nm}(-j_1, -j_2) \quad (21c)$$

Weiterhin gilt bei Fehlen einer Fernordnung:

$$\lim_{j_1, j_2 \rightarrow \infty} p_{mn}(j_1, j_2) = p_n \quad (21d)$$

Der Bedeckungsgrad der Fläche mit den Atomen A bzw. B ist:

$$\Theta_A = \sum_m^{1, N/2} P_m, \quad \Theta_B = \sum_m^{N/2+1, N} P_m$$

Wegen der Beziehung 21b sind die a-priori Wahrscheinlichkeiten und auch der Bedeckungsgrad vollständig durch die Nachfolgewahrscheinlichkeiten bestimmt [46].

Aus Abb. 11 ist ersichtlich, wie sich die einzelnen Konfigurationen überlappen und ebenso, daß auf eine Konfiguration nur bestimmte andere folgen können (in diesem Beispiel jeweils 8 von 32 möglichen Konfigurationen).

Im Falle der eindimensionalen Fehlordnung sind die Nachfolgewahrscheinlichkeiten $p_{mn}(j)$ bestimmt durch:

$$p_{mn}(j) = (P(1))^j_{mn} \quad (22)$$

wobei $p_{mn}(1)$ als ein Matricelement der Matrix $P(1)$ aufgefaßt wird.

Im zweidimensionalen Fall ist die Lösung erheblich schwieriger, die numerische Berechnung der Korrelationsfunktionen ist jedoch möglich [41],[58].

Die Zahl der zu unterscheidenden Konfigurationen hängt von der Reichweite der Vielfachstreuung ab, d.h. ob Streuprozesse bei denen 2 oder 3 atomare Abstände zwischen zwei aufeinanderfolgenden Streuzentren liegen, so wesentlich zur gesamten Streuamplitude beitragen, daß eine gemittelte Berücksichtigung nicht ausreicht.

Die Nachfolgewahrscheinlichkeiten der Konfigurationen hängen von den Wechselwirkungsenergien der beteiligten Atome ab. Die Reichweite der Bindungskräfte kann kleiner und auch größer sein als die Reichweite der Vielfachstreuung.

Im ersten Fall äußert sich das darin, daß die Wahrscheinlichkeiten für eine Reihe von Konfigurationen gleich werden. Im zweiten Fall muß durch Einbeziehung weiterer Nachbarn die Zahl der Konfigurationen erhöht werden, von denen aber wiederum nur einige unterschiedliche Streuamplituden erhalten. Dieser Fall ist wenig wahrscheinlich, da man in den meisten statistischen Modellen mit der Wechselwirkung zwischen nächsten oder übernächsten Nachbarn auskommt.

Der Aufbau der ganzen Schicht aus den Wechselwirkungskräften zwischen nächsten und weiteren Nachbarn, erfolgt ebenfalls durch Verkettung von sich überlappenden Konfigurationen [45]. Es ist wichtig, die Konfigurationen, die sich aus der Reichweite der Wechselwirkungen ergeben, begrifflich zu trennen von jenen, die sich aus der Reichweite der Vielfachstreuung ergeben. Formal ist die Beschreibung der Schicht mit einer Matrix von Nachfolgewahrscheinlichkeiten völlig gleich.

Die Zahl der Eigenwerte der Matrix $P(1)$, die die Fourier-Transformierte der Korrelationsfunktion bestimmen, hängt in jedem Fall nur von der Reichweite der Bindungskräfte ab. Dieser Sachverhalt ist im Kap. V,1 an dem Beispiel einer eindimensional fehlgeordneten Oberfläche näher erläutert.

Der Umfang des Problems kann wesentlich reduziert werden durch Ausnutzung von Symmetriebeziehungen sowohl in den Wechselwirkungsenergien, als auch in der Struktur [46]. Diese Möglichkeiten sind hier nicht untersucht worden.

Weiterhin soll im Rahmen dieser Arbeit nicht der Zusammenhang zwischen den Wechselwirkungsenergien und den Wahrscheinlichkeiten dargestellt werden, bzw. wie diese aus einem thermodynamischen Ansatz gewonnen werden können, siehe hierzu eine Arbeit von Doyen et al. [58].

Die Statistik in der Oberfläche setzt sich in das Innere des Kristalls fort. In der zweiten Schicht müssen ebenso wegen der

Vielfachstreuung genauso viele unterschiedliche Streuamplituden berechnet werden, wie in der Adsorptionsschicht.

3. Berechnung der Streuamplituden

In dem von Beeby [26] entwickelten Vielfachstreuformalismus wird der Kristall in Schichten unterteilt, wobei jedes Atom innerhalb einer Schicht die gleiche Umgebung besitzt. Ein Überblick über das Rechenverfahren mit Angabe der Literaturzitate wurde bereits in Kap. III,1 gegeben. Hier sollen noch einmal die Beziehungen wiederholt werden, die für die weitere Rechnung gebraucht werden.

Bei einem geordneten Kristall ist die in Richtung $\underline{k}'$ rückgestreute Intensität gegeben durch:

$$I(\underline{k}, \underline{k}') = R \left| \frac{-8\pi^2 i}{A \cdot k_L} \sum_v \sum_{LL'} Y_L(\Omega_{k'}) T_{LL'}^v(\underline{k}) Y_{L'}^*(\Omega_k) e^{i(\underline{k} - \underline{k}') \cdot \underline{d}_v} \right|^2 \cdot \delta(\underline{k}_{\parallel} - \underline{k}'_{\parallel} - \underline{q})$$

$\underline{k}$, $\underline{k}'$ sind die Wellenvektoren des einfallenden bzw. gebeugten Strahls, $|\underline{k}| = \sqrt{E - V_O}$ und V_O hat einen Imaginärteil, um der Dämpfung der Welle im Innern des Kristalls Rechnung zu tragen. A ist die Fläche der ebenen Einheitszelle und $R = |k_{\text{ext}}' / k_{\text{ext}}|$ ist der Lorentzfaktor. Die Größen $T_{LL'}^v(\underline{k})$ stellen die Streumatrizen eines Atoms in der Schicht v dar. Zu ihrer Berechnung ist die Lösung des Gleichungssystems (13) nötig:

$$T^v(\underline{k}) = t^v(\underline{k}) + t^v(\underline{k}) \sum_{\mu} G^{v\mu}(\underline{k}) T^{\mu}(\underline{k}) \quad (23)$$

Die Propagatormatrizen $G^{v\mu}(\underline{k})$ sind in Kap. III, 1 Gl. (14a) und (14b) definiert.

$t^v(\underline{k}) = e^{i\eta_1} \sin \eta_1 \cdot \delta_{1,1}$, ist eine Diagonalmatrix und beschreibt

den Einzelstreuoprozeß an einem Atom. α_1 sind die Streuphasen.

Die Umgebung jedes Atoms in einer fehlgeordneten Oberfläche ist a priori verschieden und in dem Gleichungssystem würde daher $T^{V,R}(\underline{k})$ an Stelle von $T^V(\underline{k})$ stehen. Eine näherungsweise Lösung ist jedoch dann möglich, wenn, wie im Abschnitt IV,1 begründet, die Umgebung auf die nächsten oder übernächsten Nachbarn beschränkt wird.

Es sei zunächst nur die Streuung innerhalb der Adsorptionsschicht mit den Atomen A und B betrachtet.

Die Propagatormatrix $G(\underline{P}-\underline{P}')$ beschreibt die Ausbreitung der Welle von einem Ort $\underline{P}$ zum Ort $\underline{P}'$. Wären dort nur die beiden Atome A und B vorhanden, so lautete der Ausdruck für die Streumatrizen:

$$\tau_A = t^A + t^A G(\underline{P}-\underline{P}') \cdot e^{-i\underline{k}(\underline{P}-\underline{P}')} \cdot \tau_B$$

$$\tau_B = t^B + t^B G(\underline{P}'-\underline{P}) \cdot e^{-i\underline{k}(\underline{P}'-\underline{P})} \cdot \tau_A$$

Durch die gegenseitige Abhängigkeit von τ_A und τ_B sind Streuprozesse aller Ordnungen zwischen den beiden Atomen enthalten.

Bei Berücksichtigung von r Nachbarn, die in einer Schicht innerhalb des Radius $|\underline{P}| \leq s$ liegen, gibt es $N = 2^{r+1}$ unterschiedliche Konfigurationen und damit auch unterschiedliche Streuamplituden.

Der Ausdruck für die Streumatrix eines Atoms der Art m am Ort $\underline{P}_0$ ist:

$$\begin{aligned} \tau_m(\underline{k}) = & t_m(\underline{k}) + t_m(\underline{k}) \cdot \sum_{\substack{\underline{P} \\ \underline{P} \neq 0}} \sum_{n=1}^N G(\underline{P}-\underline{P}_0) e^{-i\underline{k}(\underline{P}-\underline{P}_0)} \cdot e_m(\underline{P}_0) e_n(\underline{P}) \cdot \tau_n(\underline{k}) \\ & + t_m(\underline{k}) \cdot \sum_{\substack{\underline{P} \\ |\underline{P}| > s}} G(\underline{P}-\underline{P}_0) e^{-i\underline{k}(\underline{P}-\underline{P}_0)} \cdot \overline{\tau_n(\underline{k})} \end{aligned} \quad (24)$$

$$t_m(\underline{k}) = \begin{cases} t_A = \frac{1}{k} e^{i\eta_{1,A}} \sin \eta_{1,A} & \text{für } m = 1, \dots, N/2 \\ t_B = \frac{1}{k} e^{i\eta_{1,B}} \sin \eta_{1,B} & m = N/2+1, \dots, N \end{cases}$$

$e_m(\underline{p}_O)$ und $e_n(\underline{p})$ sind die Besetzungsoperatoren.

Es werden sämtliche Streuprozesse, bei denen höchstens der Abstand s zwischen zwei aufeinanderfolgenden Streuereignissen liegt, exakt erfaßt, während für einen größeren Abstand ein Mittelwert genommen wird. Mit Einsetzen der Mittelwerte lautet Gl. (24):

$$\begin{aligned} \tau_m(\underline{k}) = & t_m(\underline{k}) + t_m(\underline{k}) \cdot \left\{ \sum_{\underline{p}} \left| \underline{p} \right| \leq r, \neq 0 G(\underline{p} - \underline{p}_O) e^{-i\underline{k}(\underline{p} - \underline{p}_O)} \right. \\ & \cdot \sum_n^1 \sum^N p_{mn}(\underline{p} - \underline{p}_O) \tau_n(\underline{k}) + \sum_{\underline{p}} \left| \underline{p} \right| > r G(\underline{p} - \underline{p}_O) e^{-i\underline{k}(\underline{p} - \underline{p}_O)} \\ & \cdot \left. \sum_n^1 \sum^N p_n \tau_n(\underline{k}) \right\} \end{aligned} \quad (25)$$

Die Mittelung im zweiten Term der rechten Seite von Gl. (25) ist notwendig, da auf die Konfiguration m mehrere andere Konfigurationen folgen können, die alle das gleiche Zentralatom haben können. Gemittelt wird dabei nur über Streuprozesse, die an einem Punkt $\underline{p}$ mit $|\underline{p} - \underline{p}_O| > s$ starten, dann an einem Punkt innerhalb des Radius s erneut gestreut werden und am Punkt $\underline{p}_O$ enden, sowie über alle ähnlichen Streuprozesse.

Für den Fall $r=0$ bleiben nur zwei unterschiedliche Streuamplituden übrig, die Korrelationsfunktion ist konstant für alle Abstände und die Wahrscheinlichkeiten ein Atom A oder B zu finden, sind für alle Orte gleich θ_A bzw. θ_B .

$$\tau_A(\underline{k}) = t_A(\underline{k}) + t_A(\underline{k}) \cdot \sum_P G(\underline{P} - \underline{P}_O) e^{-i\underline{k}(\underline{P} - \underline{P}_O)} \cdot \{\theta_A \tau_A + \theta_B \tau_B\} \quad (26)$$

Dieser Fall stellt die Hochtemperaturgrenze der statistischen Verteilung dar.

Gl. (25) läßt sich zusammenfassen zu:

$$\tau_m(\underline{k}) = t_m + t_m \sum_n^{1,N} G_{mn}^{SP}(\underline{k}) \cdot \tau_n(\underline{k}) \quad (27)$$

$G_{mn}^{SP}(\underline{k})$ ist als $G_{mn}^{VV}(\underline{k})$ in Gl. (29) definiert.

Für die anderen Schichten des Kristalls müssen die gleichen Konfigurationen unterschieden werden und es gilt auch in allen Schichten die gleiche Statistik.

Es ergeben sich damit leicht die Streumatrizen für den ganzen Kristall:

$$T^{m,v}(\underline{k}) = t_{m,v}(\underline{k}) + t_{m,v}(\underline{k}) \sum_{\mu} \sum_n G_{mn}^{\mu v}(\underline{k}) T^{n,\mu}(\underline{k}) \quad (28)$$

$$t_{m,v}(\underline{k}) = t_c = \frac{1}{k} e^{i\eta_{1,c}} \sin \eta_{1,c} \quad \text{für } v \geq 2$$

mit den Propagatormatrizen:

$$G_{mn}^{\mu v}(\underline{k}) = \sum_P \left| \begin{matrix} P \\ \cdot \\ s \end{matrix} \right| G(\underline{P} + \underline{d}_{\mu} - \underline{d}_v) e^{-i\underline{k}(\underline{P} + \underline{d}_{\mu} - \underline{d}_v)} \cdot P_{mn}(\underline{P}) + \sum_P \left| \begin{matrix} P \\ > s \end{matrix} \right| G(\underline{P} + \underline{d}_{\mu} - \underline{d}_v) e^{-i\underline{k}(\underline{P} + \underline{d}_{\mu} - \underline{d}_v)} \cdot P_n \quad (29)$$

($P \neq 0$ für $v = \mu$)

Alle Streuprozesse, bei denen die Adsorptionsschicht nicht beteiligt ist, sind auf diese Weise vollständig berücksichtigt. Das sieht man

am besten, indem man in Gl. (28) alle $t_{m,v}=t$ setzt. Das Gleichungssystem reduziert sich dann auf das des geordneten Kristalls. Über alle übrigen Streuprozesse ist nur insoweit gemittelt, wie über die Streuung innerhalb der Adsorptionsschicht gemittelt wird. In Bild 12 ist ein Beispiel gezeichnet, um die Mittelung zu verdeutlichen.

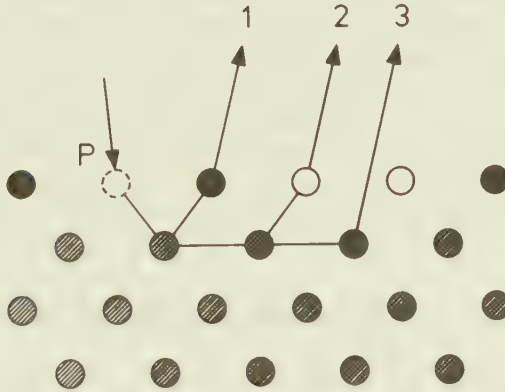


Bild 12: Am Punkt P kann ein Atom A oder B sitzen, über diese beiden Möglichkeiten wird in den Fällen 2 und 3 gemittelt, nicht aber im Fall 1, wo feststeht, welches Atom sich am Ort P befindet.

Mit der Mittelung macht man notwendigerweise einen Fehler, da im Experiment nicht die gemittelten Amplituden sondern die gemittelten Intensitäten beobachtet werden. Je weiter der Nahbereich gefaßt wird, desto geringer wird natürlich dieser Fehler.

Das Gleichungssystem (28) stellt eine Erweiterung des Gleichungssystems (13) dar, mit dem die Vielfachstreuung für einen geordneten Kristall gelöst wurde. In einem Nahbereich werden alle Streuprozesse vollständig erfaßt, die notwendige Mittelung ist auf die weitere Umgebung beschränkt. Wie oben erörtert wurde,

sollten in vielen Fällen die nächsten Nachbarn für den Nahbereich ausreichen. Die $T^{m,\nu}(\underline{k})$ können dann für $\nu > 2$ durch den Mittelwert ersetzt werden.

Die Propagatormatrizen $G_{mr}^{\nu\lambda}(\underline{k})$ enthalten durch die Koeffizienten $C(L_1, L_2; L_3)$ eine Reihe von Symmetrien, die bei senkrechtem Einstrahlfall erhalten bleiben. Dieselben Symmetrien zeigen dann auch die Streumatrizen $T^{m,\nu}$. Die Zahl der zu berechnenden Streumatrizen kann weiterhin durch Ausnutzen der Symmetrierelationen, die der Kristall enthält, reduziert werden. Dadurch sollte bei nicht mehr als 4 Streuphasen die direkte Lösung des Gleichungssystems möglich sein. In dieser Arbeit wurden solche Lösungsmöglichkeiten nicht untersucht, sondern ein Verfahren angewandt, bei dem der Mittelwert exakt berechnet wird und die Abweichungen vom Mittelwert in eine Störungsreihe entwickelt werden.

4. Lösungsverfahren für eindimensional fehlgeordnete Oberflächen

In verschiedenen Fällen beobachtet man im Beugungsbild von Adsorptionsschichten Reflexe, die nur in einer Richtung diffus sind. Das heißt, daß an der Oberfläche geordnete Ketten adsorbiert sind. Die Aufeinanderfolge der Ketten kann fehlgeordnet sein bezüglich ihrer Phase oder ihres Abstandes. Im letzten Fall sind in dem im Abschnitt IV,2 beschriebenen Modell in Gitterrichtung a nicht alle Plätze besetzt, während in Richtung b strenge Periodizität gilt. Es sei nur eine Sorte adsorbierter Atome vorhanden, daher wird $t_R(\underline{k}) = 0$ gesetzt. Es seien weiterhin Nachbarketten bis zum Abstand r in Richtung a in den Nahbereichen eingeschlossen ($r = 1$ oder 2), womit sich $N = 2^{2r+1}$ unterschiedliche Konfigurationen in einer Schicht unterscheiden lassen. Das Gleichungssystem (28) läßt sich dann soweit reduzieren, daß eine praktische Berechnung möglich ist.

Die Nachfolgewahrscheinlichkeiten werden durch ihre Abweichung vom Mittelwert ausgedrückt:

$$p_{mn}(j) = p_n + d_{mn}(j) \quad (30)$$

Damit formt sich Gl. (28) um zu:

$$\begin{aligned} T^{m,\nu}(\underline{k}) &= t_{m,\nu}(k) + t_{m,\nu}(k) \sum_{\mu} G^{\nu\mu}(\underline{k}) \sum_n T^{n,\mu}(\underline{k}) \cdot p_n \\ &+ t_{m,\nu}(k) \cdot \sum_{\mu} \sum_j^{-r,r} G_r^{\nu\mu}(\underline{k}, j) \sum_n d_{mn}(j) T^{n,\mu}(\underline{k}) \end{aligned} \quad (31)$$

$$t_{m,\nu}(k) = t_{\nu}(k) = \begin{cases} t_A(k) & \nu=1, m=1, \dots, N/2 \\ 0 & \nu=1, m=N/2+1, \dots, N \\ t_c(k) & \nu \geq 2 \end{cases}$$

$j \neq 0$ für $\nu = \mu$

$$\begin{aligned} G_r^{\nu\mu}(\underline{k}, j) &= \sum_{m_2} G(j \cdot \underline{a} + m_2 \underline{b} + \underline{d}_{\nu} - \underline{d}_{\mu}) \cdot \\ &\cdot e^{-ik(j \cdot \underline{a} + m_2 \underline{b} + \underline{d}_{\nu} - \underline{d}_{\mu})} \end{aligned}$$

$m_2 \neq 0$ für $\nu = \mu$ und $j=0$

Die Matrizen $G^{\nu\mu}(\underline{k})$ sind definiert in Gl. (14a) bzw. (14b). Die Lösung für die ersten beiden Glieder der rechten Seite von Gl. (31) stellt den gemittelten Anteil alleine dar:

$$\overline{T^{m,\nu}}(k) = t_{\nu}(k) + t_{\nu}(k) \sum_{\mu} G^{\nu\mu}(\underline{k}) \sum_n p_n \overline{T^{n,\mu}(\underline{k})} \quad (33)$$

Alle N verschiedenen Streumatrizen einer Schicht sind dabei gleich und man kann schreiben:

$$\overline{T^{\nu}} = t_{\nu} + t_{\nu} \sum_{\mu} G^{\nu\mu} \overline{T^{\mu}} \cdot \sum_n p_n \quad (34)$$

$$\sum_n^1 p_n = 1 \text{ für } \mu > 1, \quad \sum_n^1 p_n = 0, \mu = 1$$

Da in der Adsorptionsschicht nicht alle Plätze besetzt sind und die Hälfte der $t_{m,1}(k)$ bzw. $T^{m,1}(\underline{k}) = 0$ sind, muß für $\mu = 1$ $\sum_n p_n = 0$ gesetzt werden (θ ist der Bedeckungsgrad).

Gl. (34) beschreibt die Vielfachstreuung in einem idealen Kristall mit einer gedämpften ersten Schicht und hätte so auch direkt abgeleitet werden können.

Mit den gemittelten Streumatrizen $\overline{T}(\underline{k})$ lautet dann Gl. (31):

$$T^{m,v}(\underline{k}) = \overline{T}^v + \overline{T}^v \sum_{\mu} \sum_j^{-r,r} G_r^{v\mu}(\underline{k}) \sum_n d_{mn}(j) T^{n,\mu}(\underline{k}) \quad (35)$$

$$j \neq 0 \text{ für } v = \mu$$

Gl. (35) stellt nur eine Umformung der Gl. (31) dar. Die Matrizen $T^v(\underline{k})$ enthalten alle Streuprozesse innerhalb der geordneten Unterlage und der sowieso zu mittelnden weiteren Umgebung in der Adsorptionsschicht in exakter Weise und für den Nahbereich immerhin schon gemittelt, so daß eine iterative Lösung konvergieren sollte. Die gemittelten Streumatrizen werden durch eine Matrixinversion berechnet. Die Iteration entspricht einer Störungsreihe bezüglich der Abweichung vom Mittelwert. Die Koeffizienten $d_{mn} < 1$ verbessern die Konvergenz.

Der erste Schritt der Iteration gestaltet sich besonders einfach, da nur die Adsorptionsschicht berücksichtigt zu werden braucht.

$$T^{m,v(1)}(\underline{k}) = \overline{T}^v + \overline{T}^v \sum_j G_1^{v1}(\underline{k}, j) \overline{T}^1 \sum_n d_{mn}(j) \quad (36)$$

$$T^{m,v(i+1)} = \overline{T}^v + \overline{T}^v \sum_{\mu} \sum_j \sum_n G_r^{v\mu}(\underline{k}, j) d_{mn}(j) T^{n,\mu(i)}$$

Die Abweichungen vom Mittelwert sind für die ersten beiden Schichten am stärksten und verlieren mit zunehmender Tiefe immer mehr

an Bedeutung. In der Iteration braucht man daher nur 2 oder 3 Schichten zu berücksichtigen und kann für die tieferen Schichten von vornherein den Mittelwert nehmen.

Konvergiert das Verfahren, so wird die exakte Lösung des Gleichungssystems (28) erreicht. Die einzige Näherung liegt in der Mittelung über die Vielfachstreuanteile aus der weiteren Umgebung. Bei einer halb bedeckten Adsorptionsschicht wird in der weiteren Umgebung eines Atoms jeder mögliche Adsorptionsplatz als halb besetzt betrachtet. Durch Erweiterung des Nahbereichs läßt sich auch dieser Fehler herabsetzen, allerdings unter erheblichem Anwachsen des Rechenaufwandes. Das Verfahren zunächst den Mittelwert zu berechnen und dann die Abweichungen vom Mittelwert, bietet zudem noch eine Reihe von Vorteilen.

Mit den einmal berechneten Streumatrizen $\overline{T^v(k)}$ läßt sich der nötige Umfang des Nahbereichs ermitteln, indem in dem zu iterierenden Gleichungssystem mehr Nachbarn oder mehr Schichten hinzugenommen werden.

Es können mehrere Modelle der Nachfolgewahrscheinlichkeiten bei gleichbleibendem Bedeckungsgrad bis hin zur Überstrukturbildung gerechnet werden.

Die Berechnung sämtlicher Reflexprofile des ganzen Beugungsbildes erfordert nur einmal die Inversion einer Matrix, die für den idealen Kristall notwendig wäre und ein relativ aufwendiges Iterationsverfahren.

Das Programm zerfällt in zwei Teile. Der erste Teil berechnet und speichert die gemittelten Streumatrizen, der zweite Teil braucht als Eingabedaten die gemittelten Streumatrizen und die statistischen Parameter und berechnet die Reflexprofile. Die Beschreibung des Programms findet sich im Anhang C.

5. Berechnung der Reflexprofile

Die in der Richtung $\underline{k}'$ rückgestreute Intensität ist gegeben durch:

$$I(\underline{k}, \underline{k}') = R \sum_{\underline{P}, \underline{P}'} \sum_{m, n} e_m(\underline{P}) e_n(\underline{P}') F_m(\underline{k}, \underline{k}') F_n^*(\underline{k}, \underline{k}') \cdot e^{i(\underline{k} - \underline{k}')(\underline{P} - \underline{P}')} \quad (37)$$

$$F_m(\underline{k}, \underline{k}') = \frac{-8\pi^2 i}{Ak_{\perp}} \sum_{\underline{v}} \sum_{L, L'} Y_L(\Omega_{\underline{k}}) T_{LL'}^{mv}(\underline{k}) Y_{L'}^*(\Omega_{\underline{k}}) e^{i(\underline{k} - \underline{k}')\underline{d}_v} \quad (38)$$

$$\underline{P} = m_1 \underline{a} + m_2 \underline{b}, \quad \underline{P}' - \underline{P} = j_1 \underline{a} + j_2 \underline{b}$$

$F_m(\underline{k}, \underline{k}')$ stellt die generalisierte Strukturamplitude dar, in der alle Streuprozesse zusammengefaßt sind, die in einem Atom der Art m -enden, und die alle Schichten enthält.

Nach Wilson [43] und Hendricks u. Teller [44] erhält man nach Ausführung der Mittelung und Ersetzen der Besetzungsoperatoren durch die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten:

$$I(\underline{k}, \underline{k}') = R \sum_{j_1, j_2}^{N_1+1, N_2-1} (N_1 | j_1 |) (N_1 | j_2 |) \overline{F_{j_1, j_2}^*}(\underline{k}, \underline{k}') e^{-i(\underline{k} - \underline{k}') (j_1 \underline{a} + j_2 \underline{b})} \quad (39)$$

mit dem Mittelwert für die generalisierten Strukturfaktoren:

$$\overline{F_{j_1, j_2}^*} = \sum_{m, n} P_m P_n (j_1, j_2) F_m F_n^* [F_m^* F_n \text{ für } (-j_1, -j_2)]$$

N_1, N_2 sind die Zahlen der Einheitszellen in beiden Gitterrichtungen, bei Ausführung der Summe werden die Terme mit $|j_1|$ und $|j_2|$ gegenüber den großen Zahlen N_1, N_2 vernachlässigt.

Zur Berechnung des Mittelwerts ist die Kenntnis der Korrelationsfunktionen für alle Abstände nötig. Mit erheblichem Rechenauf-

wand lässt sich dann die Summe numerisch auswerten. In vielen Fällen kann man näherungsweise die Korrelationsfunktionen für die beiden Gitterrichtungen als unabhängig annehmen und die Rechnung wesentlich vereinfachen.

Für den Fall eindimensionaler Fehlordnung lässt sich ein analytischer Ausdruck für die Summe angeben, da in diesem Fall die Korrelationsfunktion in eine Potenzreihe entwickelt werden kann [43-45].

Die Fehlordnung sei nur in Richtung a vorhanden.

Dann gilt mit:

$$P_m P_{mn}(j) = \sum_r C_{mn}^{(r)} \lambda_r^j \quad (40)$$

für den gemittelten Strukturfaktor:

$$\overline{FF_j^*} = \sum_r K_r \lambda_r^j \quad ; \quad \lambda_r = |\lambda_r| e^{i\varphi_r} \quad (41)$$

mit

$$K_r = \sum_{m,n} C_{m,n}^{(r)} F_m(\underline{k}, \underline{k}') F_n^*(\underline{k}, \underline{k}') = B_r + iD_r \quad (42)$$

λ_r sind die Eigenwerte der Matrix $P(1)$. Es ist stets ein Eigenwert $\lambda_1 = 1$ und die übrigen Eigenwerte $|\lambda_r| < 1$.

Zur Ableitung dieser Beziehungen siehe auch H. Jagodzinski [46].

Durch Einsetzen von (41) in (39) erhält man [45]:

$$I(\underline{k}, \underline{k}') = R \cdot \left[B_1 \delta(\underline{k}_x - \underline{k}'_x + \underline{g}_x) + \sum_r^N \left\{ B_r \frac{1 - |\lambda_r|^2}{(1 - 2|\lambda_r| \cos(A_1 + \varphi_r) + |\lambda_r|^2)} - 2 D_r \frac{|\lambda_r| \sin(A_1 + \varphi_r)}{(1 - 2|\lambda_r| \cos(A_1 + \varphi_r) + |\lambda_r|^2)} \right\} \cdot \delta(\underline{k}_y - \underline{k}'_y + \underline{g}_y) \right] \quad (43)$$

$$A_1 = (\underline{k}' - \underline{k}) \cdot \underline{a}$$

Der erste Term in den eckigen Klammern repräsentiert den scharfen Teil des Reflexes, der zweite und dritte den symmetrischen und asymmetrischen Anteil des diffusen Reflexes.

Bei völlig statistischer Verteilung, d.h. wenn die Korrelationsfunktion konstant ist, verschwinden alle Eigenwerte außer $\rho_1 = 1$ und der diffuse Anteil liefert einen konstanten Untergrund, während weiterhin ein scharfer Reflex vorhanden ist. Das gilt unabhängig von der Vielfachstreuung und der Größe des Nahbereiches und sowieso für die kinematische Rechnung.

Die Vielfachstreuung ändert diesen Sachverhalt nicht.

5. Diskussion der Berechnungsmethode

Das Gleichungssystem (28) stellt zunächst nur eine formale Lösung der Vielfachstreuung an einer fehlgeordneten Oberfläche dar. Eine direkte Auswertung ist wegen des Umfangs der zu invertierenden Matrix nicht möglich. Schon für ein ideales Gitter führt die direkte Lösung zu einem Rechenaufwand, der kaum vertretbar ist. Es sind daher mehrere Verfahren vorgeschlagen worden, bei denen die Vorwärtsstreuung in verschieden starkem Ausmaß exakt und die Rückwärtsstreuung iterativ behandelt wird. [31-34]. Bei allen diesen Verfahren wird die Störungsrechnung im K-Raum ausgeführt. Grundsätzlich ist diese Methode auch für einen fehlgeordneten Kristall möglich, nur ist dann für jede Ausfallrichtung $\underline{k}'$ eine Rücktransformation notwendig oder eine neue Rechnung. Demgegenüber hat die explizite Berechnung der Streumatrizen $T^{m,v}(\underline{k})$ den Vorteil, daß sie unabhängig von der Richtung von $\underline{k}'$ ist. Zur Berechnung aller Reflexprofile des Beugungsbildes ist also nur einmal ein relativ großer Aufwand nötig.

Für eindimensional fehlgeordnete Adsorptionsschichten, bei denen die Zahl der Streumatrizen noch einigermaßen überschaubar ist

falls der Nahbereich nur die nächsten oder übernächsten Nachbarn umfaßt, ist eine Störungsrechnung im direkten Raum noch durchführbar. Für die übernächsten Nachbarn auch nur in Spezialfällen. Die Möglichkeit, die Störungsrechnung im K-Raum durchzuführen, wurde hier nicht untersucht. Entscheidend für die Brauchbarkeit der Störungsreihe ist die Konvergenz. Bei den in Kap. V behandelten Beispielen hat sie sich als relativ schwach herausgestellt. Für andere Materialien mag sich das verbessern. Bei zweidimensional fehlgeordneten Oberflächen wird die Zahl der Streumatrizen allerdings so groß, daß wohl nur eine Rechnung im K-Raum übrigbleibt, trotz der damit verbundenen Nachteile, oder überhaupt ein anderer theoretischer Ansatz gefunden werden muß.

Die Hauptschwierigkeiten in der Berechnung von LEED-Intensitäten an geordneten Oberflächen liegen in dem Potentialansatz, Berechnung der inelastischen Prozesse, Temperatureinflüsse und in dem Übergang des Kristallpotentials zum Vakuum. Alle diese Effekte wirken sich nicht stark auf die Intensitätskurven aus, begrenzen aber die Genauigkeit der Strukturbestimmung. Für fehlgeordnete Oberflächen werden die Schwierigkeiten eher noch größer, weil die Berechnung der Streuphasen unsicherer wird und auch die Vielfachstreuung nur näherungsweise berechnet werden kann.

Auf der anderen Seite sind Intensitätskurven $I(E)$ nicht Gegenstand der Untersuchung an fehlgeordneten Oberflächen. Die Information über den Ordnungszustand ist in den Reflexprofilen enthalten. Auch mit begrenzter Genauigkeit des Rechenverfahrens sollte sich feststellen lassen, welche Effekte auf die Vielfachstreuung und welche auf die Statistik zurückzuführen sind. Es wurden dazu Rechnungen an einem einfachen Modell durchgeführt. Die Ergebnisse sind im nächsten Kapitel angeführt.

Aus dem Experiment kann durch Vergleich mit dynamischen Rechnungen bestensfalls auf die Mindestzahl der zu unterscheidenden

generalisierten Strukturamplituden geschlossen werden.

Deren Korrelationsfunktionen sind zwar vollständig durch die Art und Reichweite der Bindungskräfte bestimmt, bei der begrenzten Genauigkeit der Analyse wird es trotzdem schwierig zu entscheiden sein, ob die Zahl der Strukturamplituden, d.h. der Konfigurationen, auf die Vielfachstreuung oder auf die Reichweite der Bindungskräfte zurückzuführen ist.

V. Modellrechnungen für eine eindimensional fehlgeordnete (110)-Fläche

1. Modell der Oberfläche

Zur grundsätzlichen Untersuchung, welchen Einfluß die Vielfachstreuung auf die Reflexprofile hat, wurde eine Ag(110)-Fläche gewählt, bei der in der obersten Schicht die Hälfte der Ketten fehlen und im übrigen nur Gitterplätze des idealen Gitters besetzt sind.

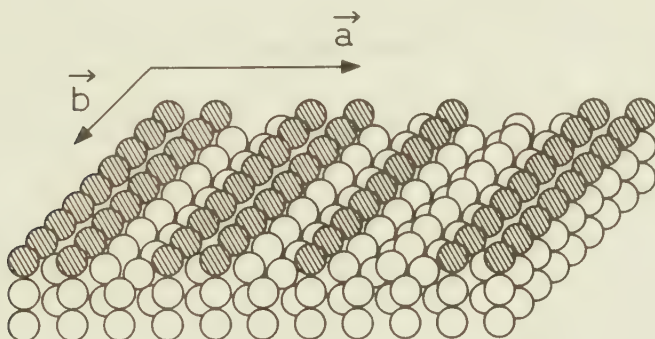


Bild 13: Modell der eindimensional fehlgeordneten Oberfläche

Eine solche Oberfläche ist bei Ag(110) im Experiment bisher noch nicht beobachtet worden. Jedoch ist die Reflexverbreiterung an der Au(110)-Fläche von D. Wolf [47] mit einem ähnlichen Modell erklärt worden. In diesem Fall wurde allerdings eine stärkere Stufung der Oberfläche zugelassen, was auch als Beginn einer Facettierung zu (111)-Flächen verstanden werden kann.

Rechnungen für Gold (110) wurden nicht durchgeführt, zum einen da sich wegen der Stufung der Oberfläche größere Schwierigkeiten bei der Berechnung der Streuamplituden ergeben, zum anderen, da für Gold zu viele Streuphasen berücksichtigt werden müssen.

Silber wurde als Material deswegen gewählt, weil es für die dynamische Rechnung wesentlich ist, realistische Streuphasen zu verwenden. Auf Grund der guten Übereinstimmung zwischen den theoretisch berechneten und den experimentellen Intensitätskurven für die geordneten (100) und (110) Flächen können die verwendeten Streuphasen als richtig angesehen werden. Außerdem reichen für Silber bis etwa 60 eV 4 Streuphasen aus.

Die in Bild 13 abgebildete Oberfläche verursacht im LEED-Experiment folgendes Beugungsbild:

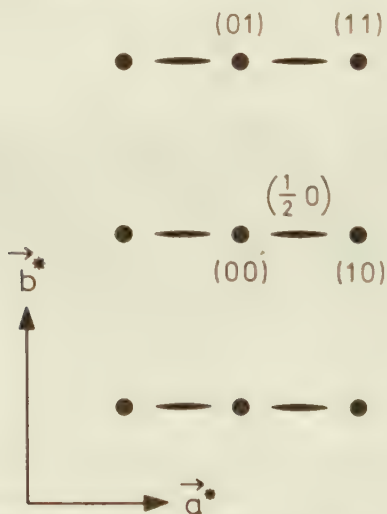


Bild 14: Beugungsbild einer eindimensional fehlgeordneten Oberfläche

Ob nur die Überstrukturreflexe oder die Grundgitterreflexe verbreitert sind, hängt von der Statistik in der Aufeinanderfolge der Ketten ab. Dieses Verhalten wird im nächsten Abschnitt eingehender erläutert.

Auf jeden Fall bleiben wegen der strengen Periodizität in b -Richtung alle Reflexe in b^* -Richtung scharf.

Bei periodischer Aufeinanderfolge von besetzten und unbesetzten Plätzen erhält man eine (2x1)-Überstruktur mit scharfen halbzahligen Reflexen.

Das Bild der Oberfläche stellt also eine Vereinfachung des im Kap. IV,2 beschriebenen idealisierten Modells einer fehlgeordneten Adsorptionsschicht dar. Die Fehlordnung ist auf eine Richtung beschränkt, die Sorte A der adsorbierten Atome ist durch die der Unterlage ersetzt und die Sorte B durch Leerstellen.

Diese Vereinfachungen stellen keine unzulässige Einschränkung dar, bei der Untersuchung der Frage, wie weit Reflexprofile von fehlgeordneten Adsorptionsschichten kinematisch interpretiert werden können.

Eindimensional fehlgeordnete Adsorptionsschichten sind unter anderen bei der Sauerstoffadsorption an Ag(110) und an W(112) beobachtet worden [7,48]. Rechnungen für diese Modelle wurden nicht durchgeführt.

Maßgeblich für das statistische Modell der Aufeinanderfolge der Ketten ist die Reichweite der Wechselwirkungskräfte zwischen diesen. Beschränkt man die Reichweite auf die nächsten Nachbarn, so wird die Kettenfolge durch zwei Parameter vollständig beschrieben:

$$\begin{aligned} p_{AA}^{(1)} &= (1-\alpha_1) & p_{AB}^{(1)} &= \alpha_1 \\ p_{BA}^{(1)} &= \alpha_2 & p_{BB}^{(1)} &= (1-\alpha_2) \end{aligned}$$

A : Silberatom

B : Leerstelle

$p_{AA}^{(1)}$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der eine besetzte Kette auf eine vorige folgt, $p_{BB}^{(1)}$ entsprechend für die Leerstellen. Oder in Matrixschreibweise:

$$P(1) = \begin{pmatrix} (1-\alpha_1) & \alpha_1 \\ \alpha_2 & (1-\alpha_2) \end{pmatrix} \quad (44)$$

Die a-priori Wahrscheinlichkeiten des Auftretens der beiden Kettenarten, d.h. der Bedeckungsgrad, sind durch die Eigenwertgleichung:

$$\sum_m p_m p_{mn} = p_n$$

vollständig bestimmt.

Bei den hier verwendeten Modellen ist stets $\alpha_1 = \alpha_2$

angenommen worden, wodurch sich eine halb bedeckte Oberfläche, $p_A = p_B = 0.5$ ergibt.

Werden für die Wechselwirkungsenergien die übernächsten Nachbarn mit berücksichtigt, dann erweitert sich die Matrix. Die Besetzung eines Platzes hängt von den beiden vorhergehenden ab. Zweckmäßig werden die Ketten zu Tripeln zusammengefaßt [47], zur Beschreibung der Statistik werden 4 Parameter gebraucht.

		AAA	AAB	BAA	BAB	ABA	ABB	BBA	BBB	
	AAA	$(1-\alpha_1)$	α_1	0	0	0	0	0	0	
	AAB	0	0	0	0	α_2	$(1-\alpha_2)$	0	0	
	BAA	$(1-\alpha_1)$	α_1	0	0	0	0	0	0	
P(1):	BAB	0	0	0	0	α_2	$(1-\alpha_2)$	0	0	(45)
	ABA	0	0	$(1-\alpha_3)$	α_3	0	0	0	0	
	ABB	0	0	0	0	0	0	α_4	$(1-\alpha_4)$	
	BBA	0	0	$(1-\alpha_3)$	α_3	0	0	0	0	
	BBB	0	0	0	0	0	0	α_4	$(1-\alpha_4)$	

Wiederum wird durch $\alpha_1 = \alpha_4, \alpha_2 = \alpha_3$ ein halber Bedeckungsgrad der Oberfläche erreicht.

Die Matrix P(1) bestimmt auch die Besetzung der Plätze im Abstand j

$$P_{mn}(j) = (P(1))_{mn}^j$$

Die Nachfolgewahrscheinlichkeiten $P_{mn}(j)$ werden durch Potenzen

der Eigenwerte von $P(1)$ ausgedrückt [46]:

$$P_{mn}(j) = \sum_r C_{mn}^{(r)} \lambda_r^j \quad (46)$$

$$C_{mn}^{(r)} = A_{mr}^{-1} \cdot A_{rn}, \quad P \cdot A = A \cdot \lambda$$

Die Matrizen sind im allgemeinen entartet. Zur numerischen Berechnung der Eigenwerte und Eigenvektoren muß die Entartung aufgehoben werden. Es reicht aus, wenn man Unterschiede von 10^{-5} in den α_i annimmt, in dem obigen Beispiel ergeben sich dann 4 Eigenwerte in der Größenordnung 10^{-4} anstatt exakt Null. Die hier gebrauchten Wahrscheinlichkeiten gelten für die Besetzung der Gitterplätze mit den Atomen A bzw. mit den Leerstellen B und sind durch deren Wechselwirkungsenergien bestimmt.

In dem in Kap. IV,2 beschriebenen Modell und in dem Vielfachstreuformalismus werden aber die Nachfolgewahrscheinlichkeiten für Konfigurationen verlangt. Ein Zentralatom A erhielt ja, abhängig von seiner Umgebung, verschiedene Streuamplituden. Die Wahrscheinlichkeiten für die Konfigurationen sind ebenfalls vollständig durch die Wechselwirkungsenergien bestimmt.

Es sei die Reichweite der Bindungskräfte auf die nächsten Nachbarn beschränkt. Dann wird die Zusammensetzung und die Statistik in der obersten Schicht durch zwei Parameter bestimmt. Dieselben Parameter gelten auch, wenn die Schicht aus Konfigurationen zusammengesetzt wird. Nur muß die Matrix der Wahrscheinlichkeiten erweitert werden.

Es ergibt sich dieselbe Matrix (45), die bei der Reichweite $s=2$ (für die Bindungskräfte) aufgetreten war.

Das kommt dadurch zustande, daß für die Konfigurationen die linken und rechten Nachbarn gebraucht werden.

Für die Nachfolgewahrscheinlichkeiten folgt in diesem Fall:

$$r_1 = r_2 = r_3 = r_4$$

Diese Matrix hat die gleichen zwei Eigenwerte wie die Matrix (44):

$$r_1 = 1, \quad r_2 = 1 - 2r_1$$

Die übrigen 6 Eigenwerte verschwinden. Die Eigenwerte bestimmen das Auftreten und die Form der diffusen Linien. Durch die Vielfachstreuung, die ja die Zusammensetzung der fehlgeordneten Schicht aus Konfigurationen notwendig machte, werden also grundsätzlich keine neuen Reflexe erzeugt. Dieser Sachverhalt läßt sich auch leicht verstehen, da unabhängig von der Größe der Konfigurationen stets dieselbe Oberfläche beschrieben wird. Werden in der Vielfachstreurechnung nur die nächsten Nachbarn berücksichtigt, so besteht die Konfiguration in diesem Modell aus drei Ketten und es gibt 8 verschiedene Konfigurationen. Das macht es möglich, für die Reichweite der chemischen Wechselwirkung den Fall $s = 1$ oder $s = 2$ einzusetzen. Bei der Aufstellung der Wahrscheinlichkeitsmatrix ist dabei auf die Reihenfolge der Konfigurationen zu achten. Die Wahrscheinlichkeiten, die aus einem thermodynamischen Ansatz für die Wechselwirkungsenergien gewonnen werden, beziehen sich auf das letzte Atom in dem Kettentripel, in der Vielfachstreurechnung verwandt wird aber die Wahrscheinlichkeiten für das Zentralatom. Die Matrizen ändern sich dadurch nicht.

2. Einfluß der statistischen Parameter auf das Beugungsbild

Nach Gl. (45) in Kap. IV,5 regelt die Fouriertransformierte der Korrelationsfunktion die Lage und Verbreiterung der Reflexe. Beim geordneten Gitter ist ja auch die Lage der Reflexe vollständig durch die Geometrie bestimmt, ganz unabhängig von dem

Einfluß der Vielfachstreuung. Als Fouriertransformierte der Korrelationsfunktion ist in diesem Fall die Laue-Funktion oder die δ -Funktion anzusehen. Aus der Lage der Reflexe läßt sich die Symmetrie und Größe der ebenen Einheitszelle bestimmen.

Das ist im Fehlordnungsfall keineswegs anders. Aus der Lage und Verbreiterung der Reflexe läßt sich die Statistik in der Besetzung der Gitterplätze feststellen. Ebenso wenig wie bei geordneten Gittern lassen sich die genauen Adsorptionslagen bestimmen.

Die Fouriertransformierte ist für eindimensionale Fehlordnung gegeben durch:

$$B_1 \cdot \delta(\underline{k}_x - \underline{k}'_x + \underline{g}_x) + \sum_r^{2N} \{ B_r(\underline{k}, \underline{k}') \frac{1 - |\lambda_r|^2}{(1 - 2|\lambda_r| \cos(A_1 + \varphi_r) + |\lambda_2|^2)} - 2D_r(\underline{k}, \underline{k}') \frac{|\lambda_r| \sin(A_1 + \varphi_r)}{(1 - 2|\lambda_r| \cos(A_1 + \varphi_r) + |\lambda_r|^2)} \}, \quad (47)$$

$$A = (\underline{k} - \underline{k}') \underline{a}, \quad \lambda_r = |\lambda_r| \cdot e^{i\varphi_r}$$

Die Größen λ_r sind die Eigenwerte der Matrix $P(1)$ und enthalten die Information über die Statistik.

Die Größen B_j und D_j enthalten alle Information über die Streueigenschaften und auch alle Vielfachstreuungsprozesse. Sie stellen eine Art Strukturfaktor dar. Setzt man B_j und D_j konstant, d.h. unabhängig von den Vektoren $\underline{k}$ und $\underline{k}'$, so steckt in (47) nur die Geometrie und die Statistik. Bildet sich eine streng geordnete Überstruktur aus, so bleiben nur Eigenwerte mit $|\lambda|=1$ erhalten und die Summe in (47) geht in die δ -Funktion über.

Unabhängig von der Vielfachstreuung ist die Zahl der von Null verschiedenen Eigenwerte nur durch die Reichweite der Wechselwirkungs-

kräfte bestimmt, wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde. Es genügt daher die Matrix der Wahrscheinlichkeiten für die beiden Kettenarten A und B zu untersuchen und die Erweiterung, die durch die größeren Konfigurationen zustande kommt außer acht zu lassen.

In fast allen Fällen reicht es aus, nur Bindungskräfte zwischen nächsten oder übernächsten Nachbarn anzunehmen. Diese beiden Fälle sollen hier untersucht werden.

a. Reichweite $s=1$

Die Matrix $P(1)$ lautet:

$$P(1) = \begin{pmatrix} (1-\alpha_1) & \alpha_1 \\ \alpha_1 & (1-\alpha_2) \end{pmatrix}$$

Es gibt zwei Eigenwerte:

$$\lambda_1 = 1 \quad \lambda_2 = 1 - (\alpha_1 + \alpha_2)$$

Im Fall einer halb besetzten Adsorptionsschicht ist $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ und es lassen sich drei verschiedene Fälle unterscheiden:

$$\alpha < 0.5, \quad \lambda_2 > 0$$

Es wirken Anziehungskräfte zwischen den Ketten. Die Adsorptionsschicht tendiert dazu, Bereiche zu bilden, in denen gleiche Ketten aufeinanderfolgen. Die Grundgitterreflexe sind verbreitert, es treten keine Überstrukturreflexe auf. Je kleiner α wird, desto größer werden die Bereiche, bei $\alpha = 0$, $\lambda_2 = 1$, besteht die Struktur aus großen Domänen, deren Kantenlänge ist größer als die Kohärenzlänge der einfallenden Elektronen und es sind nur scharfe Grundgitterreflexe zu sehen.

$$\alpha > 0.5, \quad \lambda_2 < 0$$

Die Ketten stoßen sich ab. Die Überstrukturreflexe sind verbreit-

tert, die Grundgitterreflexe bleiben scharf. Bei $\alpha = 1$ wird $\lambda_2 = -1$, die Adsorptionsplätze sind streng geordnet abwechselnd besetzt und es gibt scharfe Überstrukturreflexe.

$$\alpha = 0.5 \quad \lambda_2 = 0$$

Die Aufeinanderfolge der Ketten ist völlig ungeordnet, die Wahrscheinlichkeit, ob ein Gitterplatz besetzt ist, ist unabhängig von der Besetzung der vorhergehenden Plätze. Es treten nur scharfe Grundgitterreflexe auf, der Untergrund ist erhöht.

Die Eigenwerte sind stets reell, und die Reflexe sind immer symmetrisch. In allen Fällen ist das Modell aus Abschnitt V,1 vorausgesetzt, in dem die Adsorptionsschicht dieselbe Periode zeigt, wie das Grundgitter. Die Verhältnisse gelten aber ganz analog auch für Fälle, in denen die möglichen Adsorptionsplätze von vornherein eine Überstruktur bilden.

Abb. 15 zeigt die Reflexprofile für verschiedene Werte von α

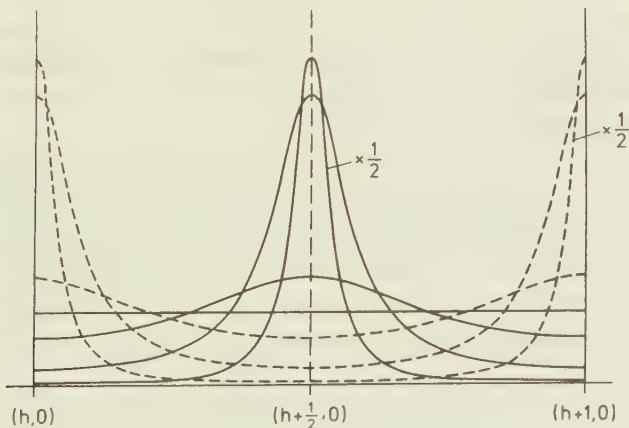


Bild 15: Reflexprofile für halben Bedeckungsgrad und verschiedene Nachfolgewahrscheinlichkeiten. Kinematische Rechnung und nur 1 Streuphase (s-Streuung)

— $\alpha = 0.9, 0.8, 0.6, 0.5$; - - - $\alpha = 0.4, 0.2, 0.1$

b. Reichweite $s = 2$

Es gibt vier verschiedene statistische Parameter:

$$p_{AAB}(1) = \alpha_1; \quad p_{BAB}(1) = \alpha_3; \quad p_{BBA}(1) = \alpha_4; \quad p_{ABA}(1) = \alpha_2$$

$p_{AAB}(1)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an mit der eine Kette B (Leerstelle) auf zwei Kettenarten A folgt.

Der Fall, der hier untersucht wird, ist der bei halbem Bedeckungsgrad, d.h. es wird $\alpha_1 = \alpha_4$ und $\alpha_2 = \alpha_3$ gesetzt.

Die Matrix der Nachfolgewahrscheinlichkeiten ist in Gl. (45) gegeben.

Außer dem Eigenwert $\lambda_1 = 1$ treten drei weitere Eigenwerte auf, von denen zwei im allgemeinen komplex sind. Ein komplexer Eigenwert verursacht eine Verschiebung des Maximums, außerdem werden die Reflexprofile asymmetrisch.

Die Verhältnisse sind nicht mehr so einfach zu überblicken wie im Fall $s=1$. Es wird daher exemplarisch ein Fall untersucht, bei dem von einer relativ geordneten Überstruktur ausgehend, der zweite Parameter α_2 so geändert wird, daß sich bevorzugt Paare von Ketten bilden.

Mit $\alpha_1 = 0.8$ und $\alpha_4 = 0.8 - 0.4$ entspricht die untere Grenze von α_2 dem physikalischen Modell, bei dem schwache Bindungskräfte zwischen zwei Ketten herrschen, sich aber nur ungern eine dritte Kette anlagert, da die Bindungen bereits abgesättigt sind. Bei $\alpha_1 = \alpha_4 = 0.8$ sind ca. 32% der Oberfläche von Kettenfolgen der Art AAB bzw. BBA bedeckt, während es bei $\alpha_1 = 0.8$, $\alpha_2 = 0.4$ bereits 64% sind.

Abb. 16 zeigt, daß sich der Überstrukturreflex bei diesem Prozeß zunächst verbreitert und dann aufspaltet. Die Lage des Maximums

verändert sich dabei kontinuierlich und schließlich bildet sich ungefähr eine vierfache Überperiode aus.

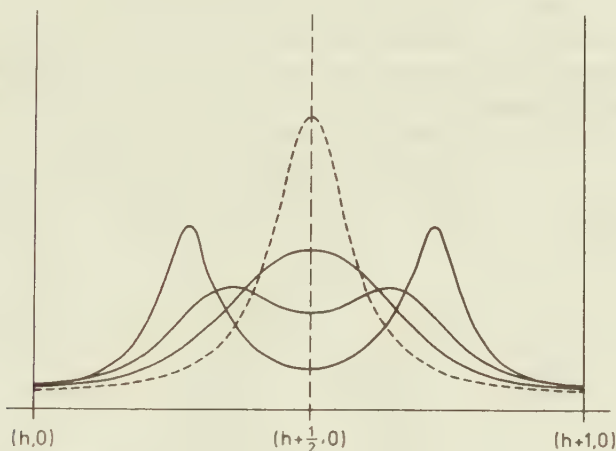


Bild 16: Veränderungen des Reflexprofils für einen speziellen Fall der Wechselwirkung zwischen übernächsten Nachbarn.

- - - $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.8$; — $\alpha_1 = 0.8, \alpha_2 = 0.7, 0.6, 0.4$

Die in den Bildern 15 und 16 dargestellten Reflexprofile wurden mit dem Fehlordnungsprogramm berechnet unter Verwendung nur einer Streuphase (s-Streuung) und ohne Vielfachstreuung. Abgesehen von den absoluten Intensitäten stellen diese Kurven also direkt die Fourier-Transformierte der Korrelationsfunktion dar.

Die Profile gelten für den gesamten reziproken Raum, daher sind auf der Abszisse jeweils nur die Lagen der Grundgitterreflexe ohne Indices eingezeichnet.

3. Einfluß der Vielfachstreuung auf die Reflexprofile

Es wurden für zwei verschiedene Modelle Reflexprofile berechnet. Das erste ergibt mit $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.8$ eine relativ geordnete (2x1) Überstruktur mit mäßig verbreiterten Überstrukturreflexen, das

zweite mit $\alpha_1 = 0.8$, $\alpha_2 = 0.4$ eine deutlich bevorzugte Paarbildung von Ketten mit ungefähr vierfacher Überperiode.

In allen Rechnungen wurden 5 Schichten des Kristalls berücksichtigt und maximal 4 Streuphasen. Für die dynamischen Rechnungen wurden jeweils nur die obersten drei Schichten in die Störungsrechnung einbezogen, für die letzten beiden Schichten wurden die gemittelten Streuamplituden verwandt.

Der Einstrahlwinkel ist immer senkrecht, die Indices der Gitterreflexe und deren Winkel zur Normalen sind in den Diagrammen eingezeichnet.

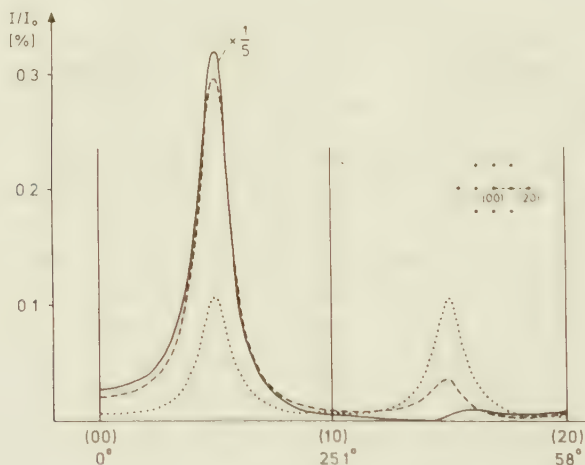


Bild 17: Kinematisch berechnete Reflexprofile mit verschiedener Zahl von Streuphasen. 1 Streuphase - - - drei Streuphasen, ---- vier Streuphasen
 $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.8$, $E_p = 50$ eV, senkrechter Einfall.

Schon in der kinematischen Rechnung können Reflexe durch die Minima im Wirkungsquerschnitt fast ganz unterdrückt werden. Der

$(1\frac{1}{2}, 0)$ -Reflex in Bild 17 liegt bei einem Streuwinkel von etwa 140° . Der zugehörige Wirkungsquerschnitt ist in Bild 3 gezeigt und hat bei diesem Winkel ein tiefes Minimum.

Weiterhin zeigt sich deutlich, daß nur einzelne Reflexe im Beugungsbild durch die Minima im Wirkungsquerschnitt verschwinden oder stark verzerrt werden, während die Form anderer Reflexe nur wenig verändert wird. Dieses Verhalten zeigt sich, wie zu erwarten, auch bei den dynamischen Rechnungen.

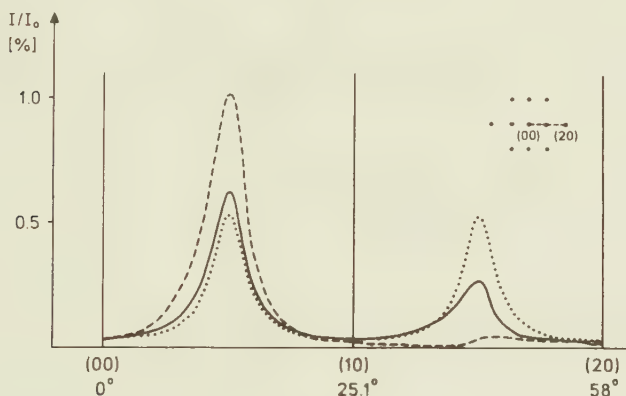


Bild 18: Dynamisch berechnete Reflexprofile, vier Streuphasen, $E_p = 50$ eV, senkrechter Einfall, $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.8$ ---- Einschluß der nächsten Nachbarn in die Vielfachstreurechnung, - - - nur gemittelte Streuamplituden

In den Bildern 18 und 19 ist jeweils zum Vergleich die Fourier-Transformierte der Korrelationsfunktion punktiert eingezeichnet, die sich durch die kinematische Rechnung mit s-Streuung ergibt. Die Intensitätsskala gilt nicht für diese Kurven.

Die nächsten Nachbarn haben einen starken Einfluß auf die Streuamplitude, wie in Bild 18 zu sehen ist. Bei Verwendung nur gemittel-

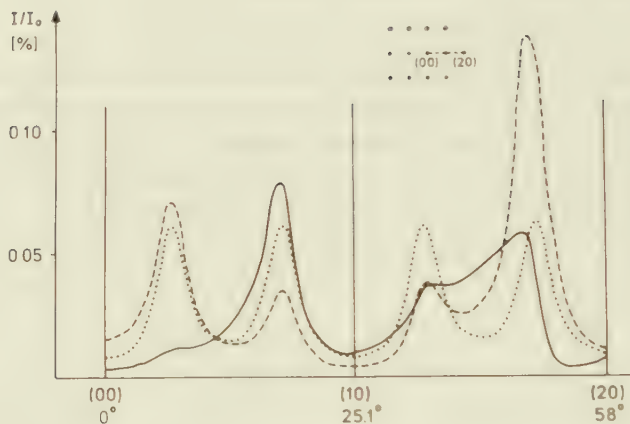
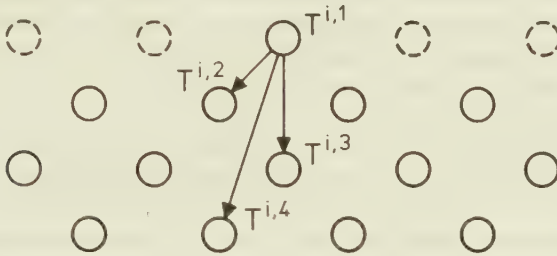


Bild 19: Dynamisch berechnete Reflexprofile, drei Streuphasen, senkrechter Einfall, $\alpha_1=0.8$, $\alpha_2=0.4$ — $E_p = 50$ eV, - - - $E_p = 70$ eV

ter Streuamplituden sind in der obersten Schicht nur zwei unterschiedliche Konfigurationen vorhanden, ein besetzter und ein unbesetzter Platz mit jeweils halbbesetzter Umgebung. Daß diese Näherung keineswegs ausreicht, ist schon aus den Rechnungen an geordneten Kristallen erwartet worden. Der Einfluß der übernächsten Nachbarn konnte nicht mehr berechnet werden, da hierfür die Rechnung ohne Verwendung von Symmetrieverhältnissen zu umfangreich wird. Ein Anhaltspunkt dafür, daß auch die übernächsten Nachbarn nicht vernachlässigt werden dürfen, ergibt sich aus der Abweichung von der zweizähligen Symmetrie in den berechneten Intensitäten. Die zweizählige Symmetrie der (110)-Fläche bleibt auch in der Fehlordnung erhalten und muß im Beugungsbild beobachtet werden können. Für die Rechnung geht diese Zweizähligkeit verloren, da die Schichten des Kristalls nicht senkrecht unter-

einanderliegen. Ein Schnitt durch den Kristall verdeutlicht die Aufstellung der Schichten.



Selbstverständlich hätte auch die spiegelbildliche Aufstellung gewählt werden können. Für einen geordneten Kristall spielt die Aufstellung keine Rolle, da alle Schichten unendlich ausgedehnt sind. Werden nur die gemittelten Amplituden verwandt, ergeben sich auch keine Unterschiede. Je größer der Nahbereich gefaßt wird, desto geringer sollten die Abweichungen werden. In den Bildern 18 und 19 ist jeweils der Mittelwert aus beiden Aufstellungen eingetragen.

Abb. 20 zeigt die Abweichungen von der zweizähligen Symmetrie am Beispiel des $(\frac{1}{2}, 1)$ -Reflexes mit Konfigurationen aus nächsten Nachbarn.

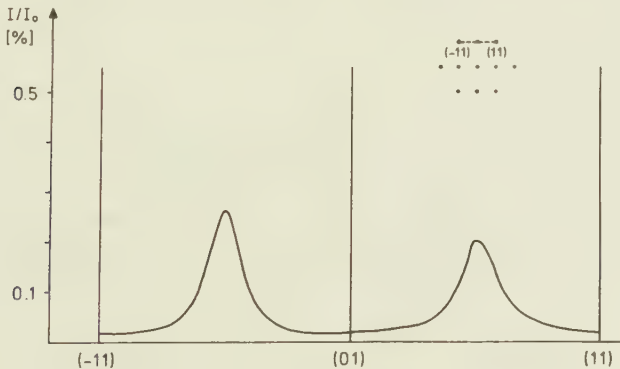


Bild 20: Symmetrisch gleichwertige Reflexe unterscheiden sich durch den Einfluß der Vielfachstreuung, wenn der Nahbereich auf die nächsten Nachbarn beschränkt wird

4. Konvergenz des Rechenverfahrens

Das Rechenverfahren muß in zwei Richtungen konvergent sein. Erstens mit der Anzahl der Nachbarn, die in der Vielfachstreuungrechnung mit berücksichtigt werden, zweitens mit der Zahl der Iterationen in der Störungsreihe.

Zu der ersten Bedingung wurden nur Rechnungen mit nächsten Nachbarn und ohne Unterscheidung der Umgebung durchgeführt, mit dem Ergebnis, daß die Konfiguration mindestens die nächsten Nachbarn umfassen sollte. Der Einfluß der übernächsten Nachbarn war nur indirekt zu sehen, ist aber offensichtlich immer noch stark. Für die Adsorptionsschicht wurden in diesen Rechnungen ebenfalls die Streuphasen für Silber wie für den Unterlage-Kristall verwandt. Silber ist ein relativ starker Streuer und mit einer schwächer streuenden Adsorptionsschicht, wie etwa Sauerstoff, ist die Beschränkung auf die nächsten Nachbarn wahrscheinlich besser gerechtfertigt.

Zu der zweiten Bedingung wurden Rechnungen mit verschiedener Zahl der Iterationen durchgeführt. Ein Beispiel ist in Bild 21 gezeigt. Es zeigt sich, daß die Störungsreihe relativ schwach konvergiert. Es sind durchschnittlich 6-7 Iterationen notwendig, um Abweichungen von weniger als 10% zu erhalten.

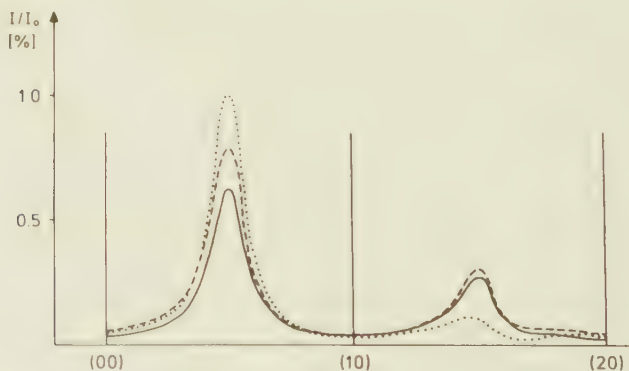


Bild 21: Konvergenz des Iterationsverfahrens. 4 Iterationsschritte, - - - 5, — 7

Die Konvergenz der Störungsreihe ist auch mit drei Streuphasen, wo der Wirkungsquerschnitt weniger Struktur besitzt, nicht besser. Die Entwicklung der Vielfachstreuung in eine einfache Störungsreihe liefert auch bei geordneten Kristallen nur in einzelnen Fällen brauchbare Resultate. Durch die Faktoren $d_{mn}(j) < 1$ in Gl. (36) wird die Konvergenz zwar verbessert, bzw. überhaupt erst erreicht, ist aber immer noch ungenügend. Die Iteration stellt den zeitaufwendigsten Teil der Rechnung dar, der auch die Zahl der Streuphasen und die Größe der Konfigurationen begrenzt.

Die Rechenzeit beträgt an der TR 440 bei 4 Streuphasen und 8 Konfigurationen in jeder der drei obersten Schichten knapp 2 Minuten pro Iterationsschritt. Die Berechnung aller Reflexprofile des Beugungsbildes mit 100 Intensitätswerten nimmt etwa 20 Minuten in Anspruch. Ungefähr die doppelte Zeit könnte bei 32 Konfigurationen (übernächste Nachbarn) eingehalten werden, wenn alle Symmetriebeziehungen ausgenutzt werden. Die Berechnung eines Beugungsbildes erfordert damit ungefähr die gleiche Zeit, die für die Berechnung ganzer Intensitätskurven $I(E)$ von geordneten Oberflächen gebraucht wird.

5. Diskussion der Ergebnisse

Die dynamische Berechnung der Reflexprofile von fehlgeordneten Oberflächen hat zwei Ziele.

Das erste Ziel ist, durch Vergleich mit experimentellen Daten das richtige Modell für die Oberfläche zu finden. Es darf nicht übersehen werden, daß hier nur idealisierte Modelle gemeint sein können. Der Einfluß der Adsorbatatome auf die Unterlage bleibt z.B. völlig unberücksichtigt, eine Einschränkung, die sicherlich in vielen Fällen unzulässig ist. Unter solchen idealisierten Modellen soll also hier verstanden werden, welche Art von Fehl-

ordnung vorliegt, ob Leerstellen oder Stufen vorhanden sind und ähnliches. Bei dieser Anwendung der Theorie werden nicht nur die Korrelationsfunktionen sondern auch die Strukturparameter bestimmt, ganz analog der Strukturbestimmung bei geordneten Oberflächen. Wie weit dieses Ziel erreicht werden kann, wird sich erst an einem konkreten Problem mit ausführlichen experimentellen Daten feststellen lassen. Das Ergebnis dieser Arbeit ist, daß die Berechnung der Reflexprofile bei niedrigen Energien durchaus möglich ist. Die Beschränkung auf niedrige Energien hat mehrere Gründe. Es können bei diesem Rechenverfahren nicht mehr als 4 Streuphasen verwandt werden, der Umfang des Nahbereichs muß auf die nächsten oder übernächsten Nachbarn beschränkt werden und es können auch nur wenige Schichten berücksichtigt werden. Enthält der Nahbereich auch die übernächsten Nachbarn, sind Rechnungen nur für die senkrechte Einstrahlrichtung möglich, wenn Symmetriebeziehungen eingesetzt werden können. Auch besteht eine weitere Möglichkeit der Reduktion des Gleichungssystems in der Aufhebung der Entartung der Matrix der Nachfolgewahrscheinlichkeiten. Das Iterationsverfahren, das den Hauptteil der Rechenzeit beansprucht, kann dadurch wesentlich vereinfacht werden.

Eine Rechnung, die stets alle Reflexprofile des ganzen Beugungsbildes liefert, beansprucht ungefähr die Rechenzeit, die für eine übliche Intensitätskurve von geordneten Schichten nötig ist. Die Konvergenz der Störungsreihe ist noch unbefriedigend. Sie könnte verbessert werden, indem man z.B. bei relativ geordneten Überstrukturen nicht von einem Mittelwert ausgeht sondern von zwei verschiedenen Mittelwerten für jeweils einen Satz von Konfigurationen. Auch eine Entwicklung im K-Raum sollte möglich sein und könnte die Rechenzeit entscheidend herabsetzen.

Das zweite Ziel ist durch Modellrechnungen festzustellen, wie weit sich aus den experimentellen Reflexprofilen durch einfache kinematische Interpretation die statistischen Parameter ermitteln lassen. Konkret heißt das: wie stark wird das zugrunde liegende

Reflexprofil, das ist die Fouriertransformierte der Korrelationsfunktion, durch die Vielfachstreuung verändert. Hier zeigt sich, daß die Vielfachstreuung generell keinen größeren Einfluß auf die Reflexprofile hat, als die Verwendung realistischer Formfaktoren in der kinematischen Rechnung (s. Abb. 17).

Die dynamische Rechnung produziert keine neuen Maxima, der diffuse Streak erhält keine zusätzliche Struktur, nur der Untergrund wird etwas moduliert. Die Intensitäten dagegen ändern sich drastisch. Peaks, die in der kinematischen Rechnung durch ein Minimum im Wirkungsquerschnitt unterdrückt werden, tauchen durch die Vielfachstreuung wieder auf und umgekehrt.

Die Halbwertsbreiten bleiben im wesentlichen erhalten, wie den Bildern 18-21 zu entnehmen ist. Einzelne Maxima können fast ganz unterdrückt oder stark asymmetrisch werden. Dieser Einfluß variiert stark mit der Energie. Selbst bei sehr breiten Maxima (s. Abb.21) bleibt die Reflexform im wesentlichen erhalten, auch bei komplizierteren Modellen ist nicht zu erwarten, daß die Vielfachstreuung eine Aufspaltung der Reflexe verursacht.

Das zugrundeliegende Reflexprofil ist für alle Reflexe des Beugungsbildes und auch für alle Energien und Einfallswinkel das gleiche. Für die Auswertung des Experiments ergibt sich daher, daß die Halbwertsbreiten von stärker angeregten Reflexen in guter Näherung verwandt werden können, die Profilform jedoch am besten durch einen Mittelwert bei verschiedenen Energien oder Einfallswinkeln bestimmt werden sollte. Dadurch werden zufällige Asymmetrien ausgeglichen, die dadurch zustande kommen, daß der Winkelbereich des Reflexes gerade in einem starken Abfall des effektiven Wirkungsquerschnitts liegt.

Weiterhin ist noch zu bemerken, daß sich bei der Analyse diffuser Beugungsbilder Störungen im Gitter erheblich stärker bemerkbar

machen als bei der Analyse von scharfen Reflexen, da dort ja der diffuse Anteil von vornherein vernachlässigt wird und die Strukturbestimmung nur mit dem Teil der Oberfläche erfolgt, der auf Grund seiner strengen Periodizität scharfe Interferenzen liefert.

VI. Zusammenfassung

Im ersten Teil der Arbeit wurden LEED-Intensitäten für die Ag(100) und (110)-Flächen berechnet und mit den experimentellen Werten von M. Alff [38] verglichen. Für die (100)-Fläche wurden nur Rechnungen mit der unveränderten Grundgitterstruktur und ohne Temperaturkorrektur durchgeführt. Die gute Übereinstimmung mit den gemessenen Kurven läßt den Schluß zu, daß sich die (100)-Fläche nicht rekonstruiert und der oberste Schichtabstand erheblich weniger vom Wert im Grundgitter abweicht als bei der (110)-Fläche. Sowohl die experimentellen als auch die theoretischen Kurven stimmen gut mit Literaturwerten überein [20].

In den Rechnungen für die (110)-Fläche wurde der oberste Schichtabstand variiert. Durch Vergleich mit experimentellen Kurven ergibt sich eine Kontraktion von 6-7%, das entspricht einem Schichtabstand von $1.34 \text{ \AA}$ gegenüber dem Volumenwert von $1.446 \text{ \AA}$. Die Kontraktion in der Oberfläche wurde auch auf anderem Wege durch Auswertung gemittelter Intensitäten bestimmt [38]. Die Rechnungen nach der dynamischen Theorie bestätigen sowohl diese Ergebnisse und damit auch den Wert des Mittelungsverfahrens als auch experimentelle Ergebnisse an Al(110) [51] und Ni(110) [55] in denen ebenfalls eine Kontraktion des obersten Schichtabstandes gefunden wurde. Die Verschiebung der weiteren Schichten, die jeweils etwa eine Größenordnung kleiner sein sollte, wurde nicht berücksichtigt.

Zur Berechnung der LEED-Intensitäten wurden zwei unabhängige Programme aufgestellt. Das erste Programm berechnet die Streuphasen, das zweite berechnet die Vielfachstreuung im Kristall. In der Berechnung der Streuphasen wurden für das Austauschpotential erstens die Näherung eines freien Elektronengases und zweitens eine Hartree-Fock Näherung verwandt. Beide Näherungen liefern nur geringfügig verschiedene Streuphasen und auch die

LEED-Intensitäten unterscheiden sich kaum. Das zeigt an, daß die einfachere Näherung für ein freies Elektronengas bereits voll ausreicht und auf die aufwendigere Hartree-Fock Rechnung verzichtet werden kann.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde eine Theorie zur Berechnung der LEED-Intensitäten von fehlgeordneten Oberflächen aufgestellt. Das Modell der Oberfläche ist eine fehlgeordnete Adsorptionsschicht auf einer geordneten Unterlage. Die möglichen Adsorptionsplätze sind durch das Grundgitter vorgegeben, können aber mit verschiedenen Atomen besetzt sein oder auch leer bleiben. Das Problem der Vielfachstreuung wird mit einer Erweiterung von Beeby's Vielfachstreuformalismus gelöst. Innerhalb eines Nahbereichs wird die Umgebung eines Atoms nach Art und Lage der Nachbarn definiert. Für die auf diese Weise entstehenden Konfigurationen wird ein Gleichungssystem aufgestellt, mit dem die Vielfachstreuung selbstkonsistent gelöst wird. Da sich die Konfigurationen überlappen, werden innerhalb des Nahbereichs alle Streuprozesse exakt erfaßt, die Verwendung gemittelter Streuamplituden ist beschränkt auf Streuprozesse zwischen weiter entfernten Atomen innerhalb der Adsorptionsschicht. Die Streuung nur innerhalb der geordneten Unterlage und zwischen Adsorptionsschicht und Unterlage wird durch den Mittelungsprozeß nicht verändert und somit ebenfalls selbstkonsistent behandelt.

Für ein einfaches Modell einer eindimensional fehlgeordneten Oberfläche wurden Modellrechnungen durchgeführt. Die Lösung des Gleichungssystems wird durch eine Störungsreihe ermöglicht, bei der zunächst der Mittelwert berechnet wird und die Abweichungen vom Mittelwert iterativ behandelt werden.

Die Ergebnisse der Modellrechnungen zeigen, daß für den Nahbereich die nächsten Nachbarn nur knapp ausreichen und die übernächsten Nachbarn mit berücksichtigt werden sollten. Eine dynamische Rechnung nur mit gemittelten Amplituden, ohne Nahbereich, ergibt gegenüber einer kinematischen Rechnung keine Verbesserungen.

Die Vielfachstreuung hat einen starken Einfluß auf die Intensitäten, wie auch von vorherein aus den Ergebnissen für geordnete Kristalle anzunehmen ist. Die Reflexprofile können stark verzerrt werden, es treten aber keine neuen Maxima auf. Der Einfluß der Vielfachstreuung ist stark energieabhängig, die Halbwertsbreiten werden gegenüber den kinematisch berechneten nicht wesentlich verändert. Die Reflexprofile werden in der Hauptsache durch die statistischen Parameter bestimmt. Eine kinematische Analyse der gemessenen Reflexprofile sollte möglich sein, wenn durch Messung bei verschiedenen Energien und Einfallswinkeln die Verzerrung durch die Vielfachstreuung ausgemittelt wird.

ANHANG A

Beschreibung des Streuphasenprogramms

Das Programm berechnet zunächst das Hartree-Potential, das aus der Kernladung und der Ladungsverteilung der Elektronen resultiert. Dieser Teil des Programms basiert auf einem von T. Loucks [19] veröffentlichten Programm zur Konstruktion eines Muffin-Tin Potentials für Bandstrukturechnungen.

Die Ladungsverteilung des freien Atoms wird aus den Radialfunktionen der vollbesetzten Schalen berechnet. Die Funktionen werden in der bei Herman und Skillman [18] tabellierten Form als Eingabedaten benötigt. Die Ladungsdichte wird an den im Programm benötigten Stützstellen interpoliert, die aus der Überlappung mit den benachbarten Atomen herrührende Ladung wird so addiert, daß das Potential kugelsymmetrisch bleibt und die Bandedelektronen werden gleichmäßig über die Wigner-Seitz Zelle verteilt. Bei Silber ist dies das 7s Elektron. Für Materialien mit nicht vollbesetzten Schalen oder bei denen nicht nur Elektronen aus der äußersten Schale das Valenzband bilden, muß das Programm entsprechend geändert werden. Bei der Berechnung der Überlappung geht die Zahl und die Abstände der Nachbaratome ein, in der vorliegenden Form ist nur das kubisch-flächenzentrierte Gitter berücksichtigt.

Das Potential $V_H(r)$ wird durch die Integration der Poissongleichung erhalten. Diesem Potential muß noch der Austauschterm hinzugefügt werden, für den zwei verschiedene Näherungen verwandt werden. Die erste Näherung ergibt nach Gl. (1) ein lokales Potential $V_{xl}(r)$. Mit $V_H(r) + V_{xl}(r)$ wird die Schrödingergleichung nach der Numerov-Methode integriert. Mit der logarithmischen Ableitung der Radialfunktionen am Muffin-Tin Rand werden nach Gl.(3) die Streuphasen berechnet. Die Energie des Elektrons wird dabei

auf den Wert des Potentials am Muffin-Tin Rand als Nullpunkt bezogen.

Die sich nach der Integration der Schrödingergleichung ergebenden Radialfunktionen $R_l(r)$ werden als Eingangsparameter für ein Unterprogramm benötigt, das die Hartree-Fock Näherung nach Gl.(2) auswertet. Die Integrale in Gl.(2) werden nach der Simpson-Regel berechnet. Es folgt ein abwechselnder Aufruf der Unterprogramme zur Integration der Schrödingergleichung und zur Berechnung des Austauschterms bis die Streuphasen konvergieren. Konvergenz wird bei den meisten Energiewerten mit 4-6 Iterationsschritten erreicht, ist aber nicht in allen Fällen zu erzielen.

Die Unterprogramme zur Berechnung der Überlappung, der sphärischen Besselfunktionen, zur Integration der Poisson-Gleichung und der Schrödingergleichung sind mit geringfügigen Änderungen dem Buch von Loucks entnommen. Das Programm erfordert weiterhin ein Standardunterprogramm zur kubischen Interpolation.

Die Berechnung von 6 Streuphasen erfordert an der TR440 etwa 15 sec pro Energiewert. Für die niedrigeren Energien bis etwa 80 eV genügt vollauf eine Schrittweite von 10 eV, für die höheren Energien von 20-30 eV.

Die Streuphasen werden mit dem dazugehörigen Energiewert satzweise in eine Datei geschrieben und gestanzt.

Die Interpolation der Streuphasen an den gewünschten Energiewerten und die Zeichnung erfolgt in einem gesonderten Programm.

Erforderliche Eingabedaten:

Zahl der zu berechnenden Streuphasen, der Energieschritte, Anfangsenergie und Schrittweite.

Angaben zu Struktur: Gitterkonstante, Anzahl und Abstände der 14 nächsten Nachbarn im Kristallgitter, Muffin-Tin Radius und Volumen der Wigner-Seitz Zelle.

Atomare Daten: Radialfunktionen der Elektronen des freien Atoms, Anzahl der Schalen, der vollbesetzten Schalen und der Valenzelektronen, die zugehörigen Besetzungszahlen und Drehimpulsquantenzahlen, Kernladungszahl und Fermi-Energie.

Ausgabe:

Ausdruck der Eingabeparameter

Maximal 14 Streuphasen und die zugehörige Energie in eV werden gedruckt und in eine Datei geschrieben.

Das Hauptprogramm und das Zeichenprogramm umfassen zusammen etwa 950 Karten, die Programmsprache ist Fortran.

ANHANG B

Beschreibung des Vielfachstreuprogramms

Das Programm berechnet die Intensitäten von allen austretenden Strahlen für eine reine Oberfläche eines einatomigen Gitters, wobei eine Variation des obersten Schichtabstandes zulässig ist. Die Energie des einfallenden Elektrons wird im Innern des Kristalls um den Betrag des inneren Potentials erhöht, die Änderung des Einfallwinkels infolge der Brechung wird berücksichtigt, nicht aber die Reflexion an der Potentialschwelle.

Die Streuphasen beziehen sich auf die Temperatur $T=0^\circ\text{K}$ und die zugehörige Energie auf die Muffin-Tin Null-Linie. Es werden für alle Schichten die gleichen Streuphasen verwendet.

Zunächst wird der temperaturabhängige Ausdruck

$$t_{11}(T, k) = \sum_{l_1 l_2} i^{l_1} e^{-\alpha k^2} \cdot j_{l_1}(-i\alpha k^2) e^{i n_{12}} \sin \eta_{l_2} \cdot \\ \cdot [4\pi (2l_1+1)(2l_2+1)(2l+1)^{-1}]^{\frac{1}{2}} \\ \times \int Y_{l_2,0} Y_{l_1,0} Y_{l,0} d\Omega \cdot \delta_{l,1}$$

in einem Unterprogramm berechnet, das dem Buch von Pendry [28] entnommen ist.

Es folgt dann als umfangreichster Teil des Programms die Berechnung der Reflexions- und Transmissionskoeffizienten einer Schicht.

$$M_{gg'}^{\pm} = \frac{8\pi^2 i}{A |k_g| |k_{g,\perp}|} \sum_{l,m} \sum_{l',m'} (-1)^m Y_{l,-m}(\Omega_{k_g'}) (1 - t \cdot G^{VV}(k))^{-1} \cdot t \cdot \\ \cdot Y_{l,m}(\Omega_{k_g})$$

Bei der Auswertung der Propagatorenmatrizen für eine Schicht

$$G_{L_1 L_2}^{VV}(\underline{k}) = \sum_{L_3} C(L_1, L_2; L_3) \cdot \sum_P e^{-i \underline{k} \underline{P}} \cdot e^{im \varphi_P} i^{l_3} h_{l_3}(|\underline{k}| \cdot |\underline{P}|)$$

werden nur die Gittervektoren in der asymmetrischen Einheit berechnet, die Summierung über alle Gittervektoren erfolgt dann durch Berücksichtigung der Symmetrieeigenschaften der Schicht. Die nötige Zahl der Gittervektoren muß in einer Testversion des Programms ermittelt werden, während des eigentlichen Programmlaufs erfolgt keine Prüfung der Konvergenz der Summe. Der Betrag des größten Gittervektors kann in den meisten Rechnungen mit etwa 10-15 Atomabständen angesetzt werden (ca. 400-800 Gittervektoren).

Die Koeffizienten

$$C(L_1, L_2; L_3) = (-1)^{m_1} \cdot \sqrt{4\pi} \cdot Y_{l_3 m_3}(\vartheta = \frac{\pi}{2}, 0) \cdot \int Y_{l_1, -m_2}(\Omega) \cdot Y_{l_2 m_2}(\Omega) \cdot Y_{l_3, -m_3}(\Omega) d\Omega$$

werden in einem unabhängigen Programm berechnet. Es wird nur die Symmetrie bei Vertauschung der Indices $l_1 m_1$ und $l_2 m_2$ berücksichtigt, wodurch sich die Zahl der einzugebenden Koeffizienten näherungsweise halbiert.

Dieselbe Symmetriebeziehung wird auch bei der Berechnung der Propagatoren $G^{VV}(\underline{k})$ bzw. der Matrix $(1-t \cdot G^{VV}(\underline{k}))$ ausgenutzt, und die Aufspaltung in zwei Teilmatrizen erfolgt in der von Pendry [1] angegebenen Weise.

Die Zahl der intern auftretenden Strahlen wird durch einen Parameter festgelegt, der den Radius des Ewald-Kreises vergrößert.

Dieser Parameter muß ebenfalls in einem Testlauf ermittelt werden, üblicherweise reicht eine Vergrößerung des Ewald-Kreises um etwa 0.5-1.0 Einheiten eines reziproken Gitterabstandes vollständig aus. Die Zahl der Strahlen wird somit während des Programmlaufs für jede Einfallensenergie neu festgelegt, eine überflüssig große Anzahl von Strahlen für niedrige Energien wird dadurch vermieden. Es wird jeweils nur der symmetrisch unabhängige Satz von Strahlen verwandt, der durch die Einfallsbedingungen und die Symmetrie der Fläche gegeben ist. Der vollständige Satz von Reflexions- und Transmissionskoeffizienten wird nur bei schiefen Einfallsbedingungen berechnet, in allen anderen Fällen, in denen mindestens eine Spiegelebene oder eine Achse vorhanden ist, wird eine modifizierte Matrix $M_{g, g'_u + g'_a}$ nach der in Gl. (20), Kap. III, 1 angegebenen Weise berechnet. Die Symmetriebeziehungen werden nicht selbständig im Programm erkannt oder geprüft, sondern müssen durch eine Kennziffer eingegeben werden.

Die Vielfachstreuung zwischen den Schichten wird nach dem RFS-Schema von Pendry [1] berechnet. Die Zahl der Schichten ist dabei konstant und für alle Iterationsschritte die gleiche. Die Konvergenz des Verfahrens wird nach jedem Iterationsschritt geprüft, eine Fehlergrenze und die maximale Zahl der Iterationen bei Nichterreichen der Fehlergrenze muß eingegeben werden.

In der vorliegenden Form kann die (100), (110) oder (111)-Fläche eines kubisch-flächenzentrierten Gitters durch Angabe einer Kennziffer gewählt werden, so daß als Strukturparameter nur die Gitterkonstante und die Variation des obersten Schichtabstandes einzugeben sind.

Das Programm verwendet Standardunterprogramme zur Inversion einer allgemeinen komplexen Matrix und einer Reihe weiterer Matrixmanipulationen. Die Rechenzeit hängt stark von der Anzahl der Streuphasen und der Strahlen ab. An der TR 440 des LRZ werden bei 5 Streuphasen und 15 Strahlen etwa 10 sec pro Energieschritt be-

nötigt, bei 7 Streuphasen und 40 Strahlen ca. 50 sec. Der Kernspeicherbedarf beträgt 60 k.

Die Reflexintensitäten können in einem unabhängigen Programm gezeichnet werden.

Erforderliche Eingabedaten:

Gitterkonstante, Abstand der ersten Schicht, inneres Potential und Dämpfungsparameter,

Temperatur, Debye-Temperatur, Atomgewicht,

Zahl der Schichten und der Gitterpunkte in einer Schicht, Kennziffer der Fläche und der Symmetrie des Beugungsbildes,

die Koeffizienten und deren Zahl,

Einfallswinkel, Einfallsendergie und die zugehörigen Streuphasen, Zahl der Streuphasen, Zahl der Energieschritte.

maximale Zahl der Iterationen im RFS-Schema und Fehlergrenze.

Ausgabe:

Ausdruck aller Eingabedaten (außer den Koeffizienten) Intensitäten, Indices und Winkel der gebeugten Strahlen.

Das gesamte Programm umfaßt etwa 2000 Karten, die Programmsprache ist Fortran.

ANHANG C

Beschreibung_des_Fehlordnungsprogramms

Das Programm berechnet die Reflexprofile für eine eindimensional fehlgeordnete Adsorptionsschicht auf einer (110)-Fläche eines kubisch-flächenzentrierten Kristalls. Der Winkelbereich, für den das Reflexprofil berechnet werden soll, ist durch Indexgrenzen anzugeben. Die Zahl der Streuphasen und die Zahl der Schichten ist variabel, maximal können 4 Streuphasen und 5 Schichten berücksichtigt werden.

Es ist sowohl eine kinematische Berechnung mit Einfachstreuung als auch eine dynamische Berechnung mit Vielfachstreuung möglich. Für die kinematische Rechnung sind die Streuphasen des Kristalls und der Adsorptionsschicht, für die Vielfachstreuung die gemittelten Streumatrizen einzugeben. Deren Berechnung erfolgt in einem gesonderten Programm. Die getrennte Berechnung ist zweckmäßig, weil die gemittelten Streumatrizen nur vom Bedeckungsgrad nicht aber vom speziellen statistischen Modell abhängen und somit nicht für jedes Modell neu berechnet werden müssen.

Aus der Matrix der Nachfolgewahrscheinlichkeiten $P(1)$ die eingegeben werden muß, werden in einem Unterprogramm die Eigenwerte und a-priori Wahrscheinlichkeiten durch Lösung der Eigenwertgleichung

$$P \cdot A = A \cdot \lambda$$

ermittelt. Die a-priori Wahrscheinlichkeiten erhält man als normierten Eigenvektor zum Eigenwert $\lambda_1 = 1$

Die zur Berechnung der Konstanten $C_{mn}^{(r)} = A_{mr}^{-1} A_{rn}$ nötige Inverse A^{-1} wird durch Lösung der transponierten Eigenwertgleichung gewonnen, da mit $P(1)$ auch die Matrix A fast entartet ist und die Inversion nicht in jedem Falle möglich ist. Die Eigenwerte und Eigenvektoren sind im allgemeinen komplex.

Die Iteration der Streumatrizen erfolgt nach dem in Kap. IV,4 beschriebenen Verfahren.

$$T^{m,\nu(i+1)} = \overline{T}^{\nu} + \overline{T}^{\nu} \sum_{\mu} \sum_j \sum_n G_r^{\nu\mu}(\underline{k}, j) d_{mn}(j) T^{n,\mu(i)}$$

Die Iteration selbst ist der zeitaufwendigste Teil des Verfahrens, demgegenüber tritt die Berechnung der Propagatormatrizen, die durch direkte Auswertung der Gl.(32) erfolgt, in den Hintergrund. Die Berechnung der gemittelten Streumatrizen, d.h. also die direkte Lösung des Beeby'schen Gleichungssystems, erfordert an der TR 440 bei Berücksichtigung von 4 Streuphasen und 5 Schichten ca. 70 sec, die Iteration der Streumatrizen erfordert pro Iterationsschritt ca. 220 sec, um die Berechnung der gemittelten Strukturamplituden und Intensitäten erfordert pro Ausfallrichtung weitere 3 sec. Insgesamt dauert die Berechnung eines ganzen Profils mit ca. 100 Punkten und 4 Iterationen 25 min. Das Programm benötigt ca. 90 k Kernspeicher.

Erforderliche Eingabedaten:

Gitterkonstante, Energie des einfallenden Strahls, Realteil und Imaginärteil des inneren Potentials von Kristall und Adsorptionsschicht, Lage der Adsorptionsplätze, Einfallswinkel.

Zahl der Streuphasen, Zahl der Schichten, maximale Zahl der Iterationen, Fehlergrenze.

Zahl der Nachbarketten, Matrix der Nachfolgewahrscheinlichkeiten

Indices, die den Bereich des Streaks begrenzen und Zahl der Schritte im ganzen Bereich.

Für kinematische Berechnung: Streuphasen des Kristalls und der Adsorptionsschicht.

Für dynamische Rechnung: gemittelte Streumatrizen.

Ausgabe:

Ausdruck der Eingabedaten,
Indices, Richtung und Intensitäten des diffusen und scharfen
Anteils des Reflexes.

Das Programm benötigt externe Standard-Routinen zur Berechnung
der Eigenwerte und Eigenvektoren und verschiedene Bibliotheks-
programme zur Matrixmanipulation. Der Umfang beider Programme
beträgt 2300 Karten, die Programmsprache ist Fortran.

D. LITERATURVERZEICHNIS

1. J.B. Pendry, J.Phys.C. 4, (1971), 3095
2. D.W. Jepsen, P.M. Marcus, F. Jona, Phys.Rev. Letters 26, (1971), 1365
3. M. Lagally, T.C. Ngoc, M.B. Webb, Phys.Rev. Letters, 26, (1971), 1557-60; Surf.Sci. 35 (1973) 117-44
4. R.L. Gerlach, T.N. Rhodin, Surf.Sci. 17, (1969), 32-68
5. L.H. Germer, J.W. May, R.J. Szostak, Surf.Sci. 7, (1967), 430-447
6. C.S. McKee, D.L. Perry, M.W. Roberts, Surf.Sci. 39, (1973), 176-205
7. G. Ertl, M. Plancher, Surf.Sci. 48, (1975), 364-372
8. P.J. Estrup, J. Andersen, Surf.Sci. 8, (1967), 101-114
9. C.E. Carroll, Surf.Sci. 32, (1967), 119-138
10. R.L. Park, J.E. Houston, Surf.Sci. 18, (1969), 213-227
11. J.E. Houston, R.L. Park, Surf.Sci. 21, (1970), 209-223
Surf.Sci. 26, (1971), 269-285
12. G. Ertl, J. Küppers, Surf.Sci. 21, (1970), 61-75
Surf.Sci. 24, (1971), 104-124
13. J.M. Cowley, H. Shumann, Surf.Sci. 38, (1973), 53-59
14. C.B. Duke, A. Liebsch, Phys.Rev. B 9, (1974), 1126-1149, 1150-1159
15. J.B. Pendry, J.Phys. C 4, (1971), 2501-13
16. G. Capart, Surf.Sci. 26, (1971), 429-453
17. J.B. Pendry, J.Phys. C 4, (1971), 2514-2523
18. F. Herman and L. Skillman, Atomic structure calculations, New Jersey: Prentice Hall, 1963
19. T.L. Loucks, Augmented Plane Wave Method, W.A. Benjamin, Inc. New York, Amsterdam, 1967
20. D.W. Jepsen, P.M. Marcus, F. Jona, Phys.Rev.B Vol.8/12, (1973), 5671-5683

21. D. Liberman, Phys.Rev. 171, 1, (1968)
22. J.C. Slater, T.M. Wilson, J.H. Wood, Phys.Rev. 179,1, (1969), 28-38
23. F.Forstmann, Proc.2nd Internl.Conf. on solid surfaces, 1974 Japan.Appl.Phys.Suppl. 2, Pt. 2, (1974), 657-59
F.Forstmann, W. Berndt, P. Büttner, Phys.Rev. Letters 30/1, (1973), 17-19
24. J.C. Slater, Quantum Theory of atomic structure, McGraw-Hill Book Company, N.Y., Toronto, London 1960
25. siehe z.B. B. Segall and F.S. Ham, in 'Methods in Computational Physics' Vol. 8, (1969), Academic Press, New York u. London
26. J.L. Beeby, J.Phys. C1, (1968), 82-87
27. J.L. Beeby, Proc. R. Soc. A 279, (1964), 82-97
28. J.B. Pendry, Low energy electron diffraction, Academic Press, London and New York, 1974
29. C.B. Duke, C.W. Tucker, Surf.Sci. 15, (1969), 231-256
30. S.Y. Tong, T.N. Rhodin, R.H. Tait, Phys.Rev. B 8, (1973), 421-430
31. S.Y. Tong, Solid State Comm. 16, (1975), 91-94
32. Groupe d'Etude des Surfaces, Surf.Sci. 48, (1975), 509-526
33. V. Hoffstein, G. Albinet, Surf.Sci. 38, (1973), 506-524
34. P.J. Jennings, Surf.Sci. 41, (1974), 67-76
35. C.B. Duke, G.E. Laramore, Phys.Rev. B 2, (1970), 4765
36. G.E. Laramore, C.B. Duke, Phys.Rev. B 2, (1970), 4783
37. V. Heine, Proc. 2nd Internl. Conf. on Solid Surfaces, 1974 Japan.J.Appl. Physics, Supp. 2, part 2, (1974), 679-685
38. M. Alff, Dissertation, Univ. München, (1976)
39. John C. Inkson, Surf.Sci. 28, (1971), 69-76
40. J.J. Quinn, Phys.Rev. 126/4, (1962), 1453-57
41. K. Kambe, Z. Naturf., 22a, (1967), 322-30, 422-31
42. H.S. Green, C.A. Hurst, Order-Disorder Phenomena, Interscience Publ., London, New York and Sydney, (1964)

43. A.J.C. Wilson, Proc.Roy.Soc. A 180, (1941), 277-285
44. S. Hendricks, E. Teller, J.chem.Phys. 10, (1942), 147-167
45. H. Jagodzinski, Acta Cryst. 2, (1949), 201, 208, 298
46. H. Jagodzinski, Acta Cryst. 7, (1954), 17-25
47. D. Wolf, Dissertation, Univ. München, 1972
48. A.M. Bradshaw, A. Engelhardt, D. Menzel, Ber.Bunsen Ges. 76, (1972), 500-507
49. G.G. Kleiman, J.M. Burkstrand, Surf.Sci. 50, (1975), 493-502
50. M. van Hove, S.Y. Tong, N. Stoner, Surf.Sci. 54, (1976), 259-268
51. D. Aberdam, R. Baudoin, C. Gaubert, Surf.Sci. 52, (1975), 125-150
52. M.R. Martin, G.A. Somorjai, Phys.Rev. B 7, (1973), 3607
53. G.E. Laramore, C.B. Duke, Phys.Rev. B 5, (1972), 267
54. D.W. Jepsen, P.M. Marcus and F. Jona, Phys.Rev. B 6, (1972), 3684; Phys.Rev. B 8, (1973), 1786
55. P.M. Marcus, J.E. Demuth, D.W. Jepsen, Surf.Sci. 53, (1975), 501-522
56. S.Y. Tong, L.L. Kesmodel, Phys.Rev. B Vol 8/8, (1973), 3753-3763
57. International Tables for X-Ray Crystallography Vol. III, The Kynoch Press, Birmingham, England 1962
58. G. Doyen, G. Ertl, M. Plancher, J.Chem.Phys. 62, No. 8, (1975), 2957-66
59. F. Forstmann, priv. Mitteilung
60. G.E. Laramore, C.B. Duke and N.O. Lipari, Phys.Rev. B 10,6, (1974), 2246-53

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität München angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H. Jagodzinski danke ich herzlich für die Anregung und Unterstützung zur Durchführung dieser Arbeit und für zahlreiche wertvolle Diskussionen.

Herrn Dr. D. Wolf danke ich für viele hilfreiche Hinweise und für die stete Bereitschaft zur Diskussion.

Herrn Dipl.Phys. M. Alff danke ich für die Überlassung der experimentellen Ergebnisse und für die fruchtbare Zusammenarbeit bei der Auswertung.

Die Zeichnungen wurden freundlicherweise von Frl. A. Schmid angefertigt, und Herrn Z. Gappa danke ich für die photographische Reproduktion.

Herrn Dr. Stöhr vom Institut für theoretische Physik bin ich dankbar für die Überlassung einiger Unterprogramme.

Herr Prof. Dr.F. Forstmann von der FU-Berlin hat mir numerische Ergebnisse zur Verfügung gestellt, mit denen ich die Richtigkeit des Vielfachstreuoprogramms überprüfen konnte, hierfür danke ich ihm herzlich.

LEBENS LAUF

Name: Wolfgang Otto Moritz, geboren am 24.9.1943
in Angermünde

Eltern: Dr. Ing. Karl Moritz und Käthe Moritz, geb. Blau

Schulbildung:

1949 - 53 Grundschule in Berlin-Steglitz
1953 - 59 Humanistisches Gymnasium in Berlin-Steglitz
1959 - 62 Rheingau-Schule in Berlin-Friedenau
1962 Abitur an der Rheingau-Schule

Studium: 1962 - 65 Studium der Physik an der Technischen Universität Berlin
1965 Diplom-Vorprüfung für Physiker an der TU Berlin
1966 - 70 Studium der Physik an der Universität München
1970 Diplom-Hauptprüfung für Physik an der Universität München

ab Mai 1970 Arbeit an der Dissertation am Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität München unter der Leitung von Prof. Dr. H. Jagodzinski, seit Juli 1971 als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle tätig.

Dissertationsdruck
GmbH & Co. KG.

Schadel & Wehle

8 München 40 Amalienstr. 81 Telefon 089/288 784/2. Etage